

Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Studijní program: P3106 Textilní inženýrství

Studijní větev: 3106V007 Textilní a materiálové inženýrství

Speciální kolektory pro elektrostatické zvlákňování

Special collectors for electrospinning

Disertační práce

Autor: Ing. Jiří Chvojka

Školitel: Prof. RNDr. David Lukáš, CSc.

Školitel specialista: Ing. Pavel Pokorný Ph.D.

Prohlášení:

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL. Užiji – li disertační práci nebo poskytnu – li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL, v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací se školitelem.

V Liberci 2. 11. 2012

.....
Jiří Chvojka

Speciální kolektory pro elektrostatické zvlákňování

Ing. Jiří Chvojka

Během své relativně dlouhé existence se lidstvo na této planetě, jeho kultura i náboženství neustále vyvíjejí. Lidstvo prošlo obdobím doby kamenné, železné i dobou bronzovou. Tato období přinášela vždy nové poznatky a materiály. Několik posledních desetiletí je označováno jako doba polymerních materiálů. Tyto materiály jsou hojně využívány v každodenním životě každého z nás. V současnosti je zcela zřejmé, že dochází k miniaturizaci zařízení a tato společnost prožívá období, které můžeme bez pochyb nazvat obdobím nanotechnologií.

Používaná zařízení a přístroje procházejí stále zlepšováním a zrychlováním všech potřebných funkcí. Velmi často se pohybujeme velikostně v řádu jen několika desítek nanometrů. Člověk se naučil novými technologickými procesy postupně řídit uspořádání hmoty a tím vytvářet nové materiály, které jsou velice podobné přírodním materiálům. Tyto lépe splňují požadované parametry a nároky na ně kladené dnešní dobou. Stále hledáme jednodušší a produktivnější způsoby výroby. To vede k úspoře energií a k rozvoji nových materiálů, kam neodmyslitelně patří také již zmiňované nanomateriály.

V textilní oblasti se současný vývoj zaměřil především na přípravu vláken, která dosahují submikronových průměrů. Tato vlákna se mohou připravovat buď z polymerního roztoku, nebo z polymerní taveniny. Technologie výroby vláken, na kterou jsem se zaměřil v disertační práci a kterou budu popisovat, se týká zvlákňování z polymerního roztoku a nazývá se elektrostatické zvlákňování (electrospinning). Terminologické označení elektrostatického zvlákňování je odvozeno z anglického výrazu, ale zcela fyzikálně přesně by toto mělo být označeno jako elektrické zvlákňování. Protože při zvlákňování dochází nejen k statickým, ale i dynamickým jevům, jako jsou dloužení a bičování polymerní trysky. Všechny tyto statické i dynamické jevy vedou až k tvorbě finálních vláken. Vlákna připravená touto technologií jsou velice jemná a právem jsou považována za materiál třetího tisíciletí.

Cílem mojí disertační práce je ovlivňovat elektrické pole pomocí speciálních kolektorů ve zvlákňovacím prostoru a tím ovlivnit samotný proces elektrického zvlákňování (elektrospinningu). Chci navrhnout a vytvořit takové kolektory, které umožní vytvoření nanovláknenné vrstvy použitelné zejména pro tkáňové inženýrství. Vytvořit materiály vhodné například pro filtraci a obecně ovlivnit strukturu nanovláknenných vrstev tak, aby splňovaly nároky v dané aplikaci na ně kladené. Uvádím snímky navržených a vytvořených kolektorů a doplňuji je o analýzu nanovláknenných vrstev elektronovým mikroskopem a obrazovou analýzou. Práce také obsahuje matematické modelování elektrického pole pomocí programu Comsol Multiphysics, pro vyšetření fyzikální podstaty elektrického pole v blízkosti speciálních kolektorů. Elektricky zvlákněné vrstvy jsou testovány na proliferaci buněk ve spolupráci s 2. LF UK v Praze. Disertační práce má za cíl vytvořit přehled a rozdělení těchto speciálních kolektorů. Chci ukázat široké možnosti příprav netradičních nanovláknenných vrstev různých plošných hmotností, způsoby ovlivnění průměrů nanovláken. Také možnost vytváření vzorovaných nanovláknenných vrstev. Kolektory navržené a popsané v této práci je také možné následně použít v průmyslové výrobě.

Klíčová slova: elektrostatické zvlákňování, elektrické zvlákňování, speciální kolektory, orientovaná nanovláknna, nanopříze.

Annotation

Special collector for electrospinning

Ing. Jiří Chvojka

During a relatively long existence of human on the Earth, his culture and religion are still developing. The human kind went through the Stone, Iron and also the Bronze Age. These periods always brought new knowledge and materials. The last several decades were marked as the time of polymer materials. These materials are widely used for everyday life. Nowadays it is obvious that it comes to miniaturization of facilities and the society goes through the time, which can be called without any doubts the time of nanotechnologies.

Used facilities and machines are going through the development and acceleration of all important functions. We very often speak in terms of only several nanometres. A human learned through the new technological processes to operate the matter layout and through that create new materials which are very similar to the natural ones. The materials better meet required parameters and demands that are placed on them today. We are still looking for easier and more efficient ways of production. It leads to energy savings and to the development of new materials. Into this group obviously belong the nannomaterials.

In the textile area the current development is mainly focused on the preparation of the fibres which reach the submicron averages. These fibres can be prepared either from the polymer solution or from the polymer melt. The technology of fibre production, which is closely described in my dissertation thesis, is related to the fibre production from polymer solution and it's called electrospinning. . The terminology of electrospinning is derived from an English term, but the exact physical term for that should be the electric spinning, because during the spinning comes not only to static but even to dynamic effect like drawing and whipping of polymer jet. All these static and dynamic effects lead to the production of final fibres. Fibres prepared though this technology are very delicate and are rightfully considerate the material of the third millennium.

The aim of the dissertation thesis is to influence the electrostatic field through the special collectors in the space between electrodes and by that influence the process of electrospinning by itself. I would like to suggest and produce a kind of collectors which enable the production of a nannofibre layer that can be mainly used for tissue engineering. My aim also is to design the materials suitable for example for filtration and generally influence the structure of nannofibre layers so they refer to demands which are laid on them in a particular application. I introduce the photos of designed and produced collectors and complete them with analyses of nannofibre layers by the electron microscope and by the picture analyses. The thesis also contains the mathematic modelling of electric field with the aid of Comsol Multiphysic Programme for investigation of physical substance of electric field close to the special collectors. Electrically spun layers are being tested on proliferation of cells in cooperation with the 2nd Medical Faculty of Charles university of Prague. The aim of the thesis is it to produce the summary of types of special collectors. I would like to show a wide range of possibilities to prepare unconventional nannofibre layers of various sheets mass, the ways to influence the average of nannofibres and also the possibility of production of patterned nannofibre layers. The collectors described in the thesis can be also used for industry production.

Key words: electrospinning, electric spinning, special collectors, oriented nannofibres, nannoyarn

Předmluva

Město Liberec rozkládající se v liberecké kotlině, je situované na severu České republiky obklopené Jizerskými horami. Nezaměnitelnou dominantou celého města, a Libereckého kraje je vrchol Ještědu s telekomunikační věží a hotelem. Projekt stavby z roku 1963 - 1966 architekta Karla Hubáčka a statika Zdenka Patrmána získal pozornost nejen domácího, ale i zahraničního publika. Možná proto nese symbol Ještědu i znak Technické univerzity.

Pod touto dominantou se v centru města nachází univerzita, která byla založena roku 1953 jako Vysoká škola strojní. Později, se vznikem fakulty textilní, dostala nový název, a to Vysoká škola strojní a textilní.

V roce 2005 na sebe Technická univerzita v Liberci opět strhla pozornost vědeckých kruhů i široké veřejnosti. Byl podán světový patent na technologii a zařízení nazývané NANOSPIDERTM. Tým vědců vedených prof. Oldřichem Jirsákem otevřel nové možnosti průmyslové výroby nanovláken. Právě mé působení na Katedře netkaných textilií a také kontakt s tímto zařízením byl jedním z podnětů pro tuto disertační práci.

Touto cestou bych rád poděkoval všem, kteří mne k doktorskému studiu dovedli a dali tak první podnět ke studiu. Jmenovitě děkuji doc. Ing. Lence Martinové, CSc. a prof. RNDr. Oldřichu Jirsákovi, CSc. Veliký dík patří prof. RNDr. Davidu Lukášovi, CSc., který mému studiu dával vždy správný směr a dohlížel na mne. Jeho cenných rad a připomínek jsem si vždy velmi vážil a vážím. Děkuji také týmu z 2. LF UK v Praze za společné práce na experimentech s proliferací buněk. Prof. Zdeňku Plívovi děkuji za výrobu nanoelektrod. Doc. Maroši Tunákovi děkuji za pomoc při zpracování a obrazové vyhodnocení orientací připravených vrstev a také musím poděkovat umělcům Ireně Jůzové a Svatoslavu Krotkému, že mi umožnili zveřejnění uměleckých děl. Zvláštní dík patří mé manželce Martině a celé mé rodině za podporu. Děkuji upřímně všem jmenovaným, bez kterých by tato práce s největší pravděpodobností nebyla dokončena.

V Liberci dne 5. 9.2012

Jiří Chvojka

Obsah

1.	Úvod.....	9
1.1	Stručná analýza současného stavu v elektrostatickém zvlákňování.....	12
1.2	Cíle disertační práce	21
1.3	Členění práce.....	22
1.4	Použité metody pro přípravu nanovláken.....	22
2.	Úvod do elektrostatiky	27
	Skalární a vektorové pole	27
	Gradient	28
	Laplaceův operátor	29
	Tok vektorového pole.....	30
	Coulombův zákon	31
	Gaussova věta.....	32
	Hustota elektrického náboje	33
	Intenzita elektrického pole	33
	Elektrický potenciál.....	34
3.	Rozložení elektrického pole v okolí elektrod.....	35
3.1	Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivé jehly	36
3.2	Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivého válce	38
3.3	Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivého drátu/struktury.....	40
4.	Rozložení elektrického pole v okolí kolektorů	42
4.1	Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivých drátů	42
4.2	Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivé mřížky	45
5.	Experimentální část	47
5.1	Statické kolektory.....	47
5.1.1	Plošné statické kolektory.....	48
5.1.2	Prostorové statické kolektory	52
5.2	Pohyblivé kolektory	63
5.2.1	Rotační čtyřramenný kolektor	63
5.2.2	Rotační válec se strukturovaným povrchem	73
5.2.3	Rotující Strunný Kolektor	80
6.	Aplikace strukturovaných nanovláknenných vrstev	82
7.	Diskuze.....	97
8.	Závěr.....	99
9.	Literatura	101
10.	Vlastní publikace a pedagogická činnost	105

Seznam symbolů, zkratk a značek

Symbol	Jednotka	Popis
A		amplituda
a	m	poloměr jehly
D	m	průměr
$DiOC6$		fluorescenční látka
d	m	vzdálenost
d		diferenciál
E	$V \cdot m^{-1}$	intenzita elektrického pole
E_c	$V \cdot m^{-1}$	kritická intenzita elektrického pole
F	N	Síla
$Fn(z)$		funkce
g	$m \cdot s^{-2}$	tíhové zrychlení
h	m	vzdálenost kapiláry od kolektoru
I	A	proud
k		konstanta
l	m	délka jehly, délka
$MSCs$		mezenchymální kmenové buňky
m	kg	hmotnost
n		normálový vektor
p	Pa	tlak
p_e	Pa	elektrický tlak
p_c	Pa	kapilární tlak
q	C	elektrický náboj
Q	C	celkový elektrický náboj
r	m	poloměr kapiláry, vzdálenost nábojů
R	m	vzdálenost od osy drátů
s	m	dráha
S	m^2	plocha
t	s	čas
T	$^{\circ}C$	teplota

Symbol	Jednotka	Popis
U	V	napětí
V	m^3	objem
v	$m \cdot s^{-1}$	rychlost
V_c	V	kritické napětí
x, y, z		složky vektoru
γ	$N \cdot m^{-1}$	povrchové napětí
$\varepsilon, \varepsilon_0$	$F \cdot m^{-1}$	permitivita vakua
ε_r	$F \cdot m^{-1}$	relativní permitivita
π		Ludolfovo číslo
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	hustota
ρ_e	$C \cdot m^{-3}$	objemová hustota elektrického náboje
σ_e	$C \cdot m^{-2}$	plošná hustota elektrického náboje
τ_e	$C \cdot m^{-1}$	lineární hustota elektrického náboje
φ		gradient funkce, potenciál elektrický
Φ	$V \cdot m$	tok intenzity elektrostatického pole
$\varphi(\mathbf{r})$	V	potenciál elektrostatického pole
PCL		polykaprolakton
PEO		polyetylenoxid
PEO		polyetylenoxid
PGA		kyselina polyglykolová
PLA		kyselina polymléčná
$PLGA$		kopolymer kyseliny polymléčné a polyglykolové
PVA		polyvinylalkohol
$PVDF$		Polyvinylidenfluorid

1. Úvod

Nanovlákná a nanovláknenné vrstvy se vyznačují unikátními vlastnostmi. Mezi ně patří vysoký měrný povrch, velká pórovitost a přitom malý charakteristický rozměr pórů. Tyto vlastnosti nanovláknenných vrstev se využívají s oblibou k filtraci k ochraně životního prostředí nebo v kompozitních materiálech pro zlepšení celkových vlastností výrobku. Široké možnosti uplatnění přinášejí také ve zdravotnictví. Oblastí medicíny, ve které nacházejí široké uplatnění, je zejména tkáňové inženýrství. Hlavními směry jsou zde vývoj a testování nanovláknenných materiálů. Ty slouží pro podporu vzniku nových buněčných tkání. Tyto materiály jsou označovány jako textilní nosiče (scaffoldy). Technologií přípravy takových nosičů mohou být technologie tkaní, pletení, vyšívaní a také jejich vzájemná kombinace. Novou technikou pro přípravu nosičů (scaffoldů) je elektrostatické, nebo lépe elektrické zvlákňování.

Materiály tvořené z nanovláken jsou svojí morfologickou strukturou vhodnými substituenty stávajících textilních materiálů. Nanovláknenná struktura tvoří obdobu extracelulární matrice přirozené tkáně. Ta je charakterizovaná širokým rozsahem distribuce průměru póru, vysokou pórovitostí. Jemná struktura nanovláken je proto ideální pro tkáňové inženýrství. Konstrukce poskytuje biomechanický substrát pro nahrazení tkáně až do doby, dokud buňky nevytvoří svojí vlastní extracelulární matici. Tyto vlastnosti jsou důležité pro správnou adhezi a růst buněk.

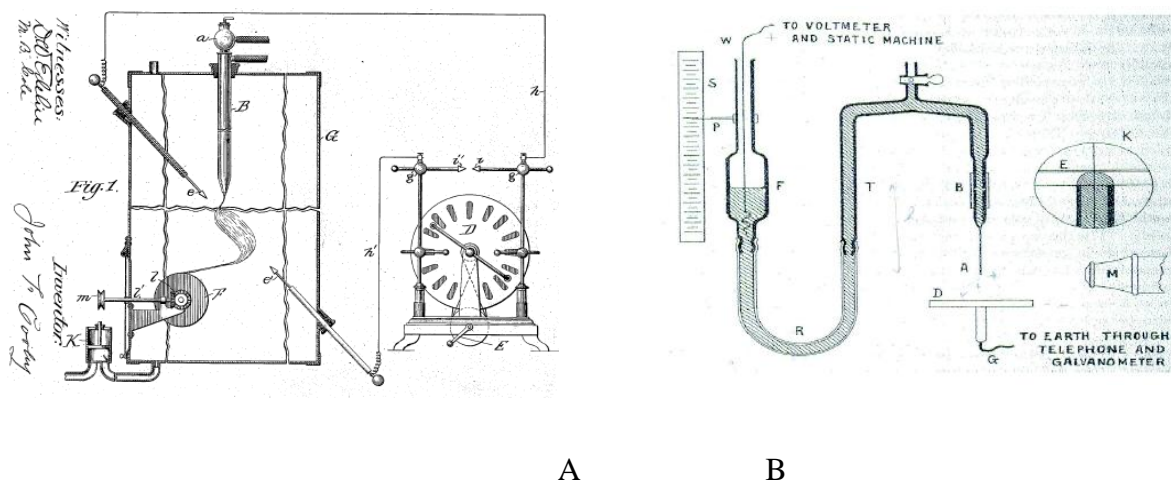
Elektrické zvlákňování a rozprašování je technologicky relativně jednoduchá metoda, která byla detailně popsána před více než sto lety. Při procesu dochází k vytvoření pravidelné struktury polymerních trysek, vydělení rozpouštědla z polymerního roztoku a vytvoření vláknenné struktury. Takto vzniklá nanovláknenná struktura má jedinečné vlastnosti, např. velký měrný povrch a vysokou porozitu. Techniky a procesy, které se týkají elektrického zvlákňování, se převážně používají k nahodilému ukládání nanovláken na kolektor, nebo podkladový materiál. Vývoj v oblastech nanomateriálů a technologií elektrického zvlákňování si klade za cíl vytvářet nanovláknenné vrstvy přesně podle kladených nároků. Nanovláknenné vrstvy musí splňovat požadavky především na velikost průměrů vláken, degradační časy a samotnou bio-kompatibilitu použitých polymerních materiálů. Je žádoucí dokázat řízeně ukládat nanovláknenné vrstvy a cíleně ovlivňovat proces elektrického zvlákňování. Na tyto požadavky a další technologické postupy a nároky by měla pomoci odpovědět tato disertační práce.

1.1 Stručná analýza současného stavu v elektrostatickém zvlákňování

Tato část disertační práce je věnována souhrnu dosavadního stavu problematiky. Jsou zde uvedeny hlavní metody a přípravy nanovláken. Výroba nanovláken je v současné době velice rozšířenou technologií. Stále dominantnější roli hraje příprava nanovláken z polymerních roztoků nad polymerními taveninami. Pro čtenáře, který nepracuje s nanovláknem, je nutné definovat elektrostatické zvlákňování. Elektrostatické zvlákňování, správněji elektrické zvlákňování, je proces, při kterém působí elektrické síly na polymerní roztok nebo taveninu. Pomocí samo-organizace hmoty vytvoří za vhodných podmínek velmi jemná vlákna. Průměr vláken se pohybuje kolem 300 nm v závislosti podle typu polymeru a vnějších podmínek.

Elektrické zvlákňování a elektrostatické rozprašování bylo pozorováno a popsáno v patentech již počátkem minulého století (Cooley, 1902; Morton, 1902; Formhals, 1934). Technologie elektrického zvlákňování jsou známy velice dlouho. V posledních letech jsou požadavky na řízené ukládání nanovláken na místa, která jsou umístěna oproti zvlákňovací elektrodě, a nazýváme je kolektory. Toto slovo je převzaté z anglického collect, tedy sbírat nebo soustředit. Pomocí speciálních kolektorů je možno řídit strukturu nanovláken, orientovat je a také ovlivňovat plošnou hustotu připravených nanovláknenných vrstev.

Zařízení, na kterém (Cooley, 1902) prováděl svoje experimenty, je zobrazeno na Obr. 1. Pro svoje experimenty používal Cooley Wimshurstův generátor. Pomocí tohoto vytvářel elektrostatické pole mezi dvěma nabitými hroty. Z tenké kapiláry vytékala kapalina a mezi hroty docházelo k destabilizaci kapalinového proudu.



Obr. 1: A - Experimentální zařízení pro elektrostatické rozprašování, převzato (Cooley, 1902), B - Experimentální zařízení, které používal (Zeleny, 1914) .

V práci (Zeleny, 1914) americký fyzik českého původu pozoroval vznik kapalinové trysky. Na hrotu duté jehly vytvářel kapku okyselené vody a zkoumal přeskokové napětí ve vzduchu. Uspořádáním experimentu se snažil zajistit stále stejnou kvalitu a tedy reprodukovatelnost výsledků. Na konci každého experimentu nechal odkápnout kapku okyselené vody, aby každé počáteční podmínky byly stejné. Výsledky pozorování jsou zaznamenány a dnes můžeme konstatovat, že prováděl elektrostatické rozprašování. Další experimenty prováděl (Taylor, 1969), který se soustředil na předpovědi velikosti napětí. Toto napětí nazýval kritické napětí a formuloval vztah, pomocí kterého předpovídal destabilizaci hladiny kapaliny na hrotu uzavřené kapiláry. Kritické napětí označené jako V_c je napětí, kdy poprvé dojde k destabilizaci hladiny a vytvoření kužele ze kterého se tvoří tryska polymerního roztoku a dojde k nastartování elektrického zvlákňování.

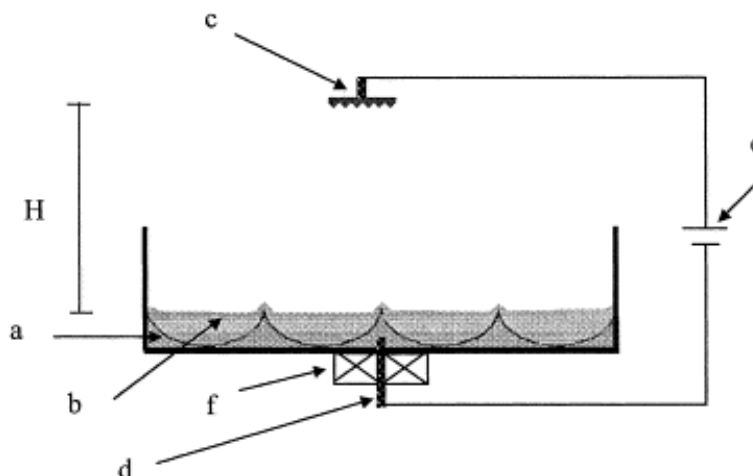
$$\sqrt{4 \ln \left(\frac{2h}{r} \right) \pi r \gamma 1.30(0.09)} < V_c < \sqrt{4 \ln \left(\frac{4h}{r} \right) \pi r \gamma 1.30(0.09)} \quad (1.1)$$

Pro vznik kapalinové trysky je nutné přivést na jehlu tzv. minimálně kritické napětí V_c . Ze znalosti poloměru kapiláry r , vzdálenosti mezi kapilárou a kolektorem h . Dále je nutné definovat velikost povrchového napětí γ . Při podmínce nulového hydrostatického tlaku kapky na okraji kapiláry. Vztah pro kritické napětí je formulován v rovnici (1.1). Příslušné hodnoty do vztahu musíme dosazovat v netypických jednotkách. Abychom obdrželi jednotkově správné výsledky, je nutné dosazovat do vztahu (1.1) povrchové napětí γ v jednotkách mN/m . Poloměr r a vzdálenost h mají rozměr v cm, kritické napětí V_c potom vyjde v kilovoltech.

V současnosti se usiluje především o zvýšení produktivity a efektivnosti elektrického zvlákňování. Proces je založen na vytváření zvlákňovacích zařízení s velkým množstvím kapalinových trysek. Jednou z cest je vytvoření seskupení jehel do řad nebo polí (Theron, et al., 2005). Nevýhodou těchto zařízení je výměna a čištění polymerního roztoku ve všech kapalinových tryskách resp. jehlách. Další možností vytvoření velkého množství kapalinových trysek je elektrostatické zvlákňování z volné hladiny polymerního roztoku. Zavedení pojmu hladinové – bez jehlového zvlákňování je prvně popsáno v práci (Yarin & Zussman, 2004).

Silné magnetické pole působí na feromagnetické částice, které jsou umístěny v magnetické kapalině. Na povrchu kapaliny se vytvářejí nestability, které ve své práci popsal (Taylor, 1969) .

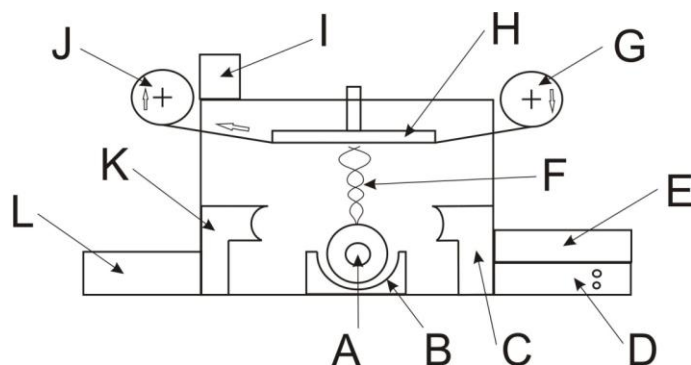
Tyto nestability mají tvar rotačních kuželů s vrcholovým úhlem $98,6^\circ$. Nestability byly přelity polymerním roztokem. Tloušťka vrstvy polymeru musí být tak vysoká, aby se ještě na hladině polymerního roztoku rýsovaly nestability magnetické kapaliny. Po sepnutí vysokého napětí se na vrcholcích nestabilit koncentrovala intenzita elektrického pole a právě zde se vytvořily polymerní trysky, ze kterých vznikala nanovláknna. Nanovláknna se ukládala na kolektor pilového listu. Celé schéma výše popsaného zařízení je zobrazeno na Obr. 2.



Obr. 2: Schematické zobrazení zařízení převzato (Yarin & Zussman, 2004), (a) vrstva magnetické kapaliny, (b) vrstva polymerního roztoku, (c) kolektor umístěný ve vzdálenosti H od hladiny roztoku polymeru, (d) elektroda zdroje vysokého napětí ponořená do roztoku magnetické kapaliny, (e) vysokonapěťový zdroj, (f) permanentní magnet nebo elektromagnet.

Další možností elektrostatické zvlákňování z volné hladiny je zvlákňování pomocí pomalu otáčejícího se válce. Válec se brodí v polymerním roztoku a na svůj povrch vynáší tenkou vrstvu polymerního roztoku. Na této vrstvě dochází k tvorbě nestabilit a tedy tvorbě Taylových kuželů, ze kterých dochází k elektrickému zvlákňování, jak je uvedeno v patentu (Jirsák, 2005). Tento způsob výroby nanovláken je plně komerčně využívaný v zařízení NANOSPIDERTM.

Hlavní předností oproti jehlovému zvlákňování je zejména snadná výměna polymerního roztoku v systému a také snadná údržba celého zařízení. Zařízení Nanospider je schematicky znázorněno na Obr. 3:.



Obr. 3: Schematické znázornění zařízení NANOSPIDER™ : (A) rotující váleček v polymerním roztoku, (B) vanička se zásobou polymerního roztoku, (C) přívod klimatizovaného media, (D) zdroj vysokého napětí, (E) klimatizační jednotka, (F) vznikající nanovláknna, (G) válec s navinutým podkladovým materiálem, (H) uzemněný kolektor s regulací vzdálenosti od válečku, (I) motor pro pohon odváděcího válce, (J) odváděcí válec s podkladovým materiálem a nanovláknennou vrstvou, (K) odvod výparů z komory nanospider, (L) zařízení pro odtah použitého media.

Na spodní straně pracovní komory je umístěn kovový váleček, který je vsazen do vaničky. Váleček se brodí v roztoku polymeru a díky rotačnímu pohybu na povrchu válečku vzniká tenká vrstva polymerního roztoku. Tato polymerní vrstva je pomocí elektrické síly destabilizována a dojde k vytvoření Taylorových kuželů na povrchu tenké polymerní vrstvy. Zdroj vysokého napětí je připojen na váleček. Mezi nabitým válečkem a uzemněným kolektorem vzniká silné elektrostatické pole, ve kterém dochází k vypařování rozpouštědla formování nanovláken a k transportu nanovláknenné hmoty od válečku směrem ke kolektoru. Na povrchu kolektoru v celé jeho šíři je vedena podkladová textilie, kterou je převážně netkaná textilie typu spunbond. Podkladová textilie se odvíjí z válce, který je umístěn mimo komoru, prochází komorou a v místě kolektoru se na tuto vrstvu nanáší nanovláknenná vrstva. Podkladová textilie se odvádí pomocí odváděcího válce mimo komoru Nanospideru, kde je také navíjena. Pohon odváděcího válce zajišťuje motor s plynulou regulací otáček.

Pomocí regulace odváděcí rychlosti je možné určovat množství nanosené nanovlákně vrstvy a tedy řídit její plošnou hmotnost. Celé zařízení se nachází v uzavřené komoře, která je vytvořena z průhledného materiálu pro snadné pozorování experimentů. Další důvod umístění zařízení do komory je možnost regulace teploty a vlhkosti při samotném procesu. Celá komora je klimatizována pomocí manuální klimatizační jednotky bez zpětné vazby. Klimatizace celého procesu je nezbytně nutná pro ideální nastavení parametrů procesu elektrického zvlákňování a pro kvalitu finální nanovlákně vrstvy. Odtah vzdušného média a odpařených rozpouštědel z komory je zajišťován pomocí odtahového zařízení. Při větších množstvích odpařených rozpouštědel je nutné zajistit dekontaminaci vzdušiny. Toto je v průmyslu využíváno pomocí spalovny zplodin.

V práci (Lukáš, et al., 2008) je publikována teorie vzniku jevu elektrického zvlákňování v důsledku hladinových vln buzených elektrostatickým polem. Pomocí této teorie je možné předpovědět velikost kritické intenzity pole E_c při hladině a vzdálenost jednotlivých kapalinových trysek mezi sebou. V této práci je také sestaven vzorec pro kritickou intenzitu pole volné hladiny. Kde E_c je kritická intenzita elektrického pole, γ je povrchové napětí kapaliny, ρ je hustota kapaliny, g je tíhové zrychlení a ε je permitivita vakua.

$$E_c = \sqrt[4]{\frac{4\gamma\rho g}{\varepsilon^2}} , \quad (1.2)$$

Pod touto kritickou hodnotou intenzity jsou všechny kapilární vlny na povrchu kapaliny stabilní. Pokud se překročí kritická intenzita pak chování kapaliny, tedy přesněji polymerního roztoku začne být nestabilní. Rovnováha mezi hydrostatickým tlakem, elektrickými silami a elektrickým tlakem p_e

$$p_e = \frac{1}{2} \varepsilon E_c^2 \quad (1.3)$$

a kapilárním tlakem p_k je porušena a jedna vybraná vlna o určité vlnové délce dané hodnotou intenzity začne růst nadevšechny meze.

$$p_k = \frac{\gamma}{a} \quad (1.4)$$

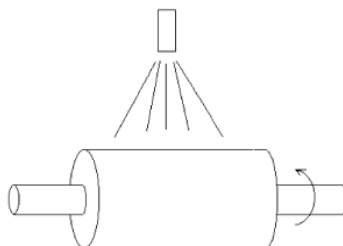
Právě z této vlny je vytvořen Taylorův kužel na volné hladině i na vrcholku jehly a vzniká zde první místo elektrického zvlákňování. Je tedy zřejmé, že lze předpovědět kritickou intenzitu elektrického pole.

Samotný průběh elektrického zvlákňování je popsán v práci (Renecker & Yarin, 2008). Polymerní proud – kapalinová tryska je rozdělena do dvou základních částí. První část je označena jako stabilní oblast, proud kapaliny je tedy v této části stabilní, poté přechází do druhé nestabilní oblasti označované jako bičující nestabilní oblast. V této druhé nestabilní části, která se označuje také anglickým termínem whipping zone, dochází k trojrozměrnému pohybu proudu kapaliny prostorem mezi elektrodami. Tento proud kapaliny se velice intenzivně dlouží a také dochází k bouřlivému odpaření rozpouštědlového systému.

Pro simulace se využívá viskoelastického modelu zvlákňovaného roztoku a předpokládá se konstantní lineární hustota elektrického náboje kapalinové trysky. Toto bude publikováno ve společném článku, jehož autoři jsou Chvojka a Šimko.

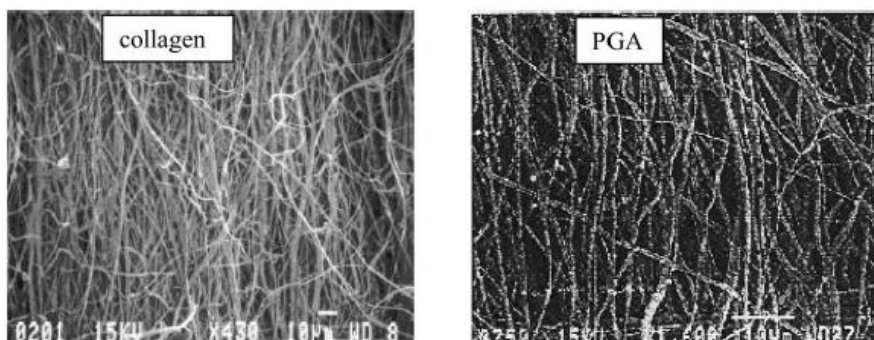
Ukládání nanovláken na strukturované kolektory a tedy další modifikace procesu elektrického zvlákňování budou uvedeny v následujícím odstavci. Připravená vrstva nanovláken může mít náhodnou orientaci vláken, nebo může docházet k orientaci v jednom preferenčním směru. Toto může být dosaženo především použitím strukturovaných kolektorů a ovlivněním elektrického pole v blízkosti kolektoru. Práce, která popisuje použití speciálních kolektorů a elektrostatického rozprašování, je od autorů (Gibson & Schreuder-Gibson, 2006). Této problematice se také věnovali autoři (Huang, et al., 2003), kteří popsali zvlákňování typů polymerních roztoků. Prováděli testy s koncentracemi polymerních roztoků a zkoumali vliv koncentrace na výslednou nanovláknennou vrstvu. V práci byl použit pro experimenty speciální kolektor, který je zobrazen na Obr. 4.

Tento kolektor je ve tvaru válce, který rotuje kolem své osy velkou rychlostí. Elektrostatické zvlákňování probíhalo na povrchu tohoto válce.



Obr. 4: Rotující válec, na kterém dochází k ukládání nanovláken.

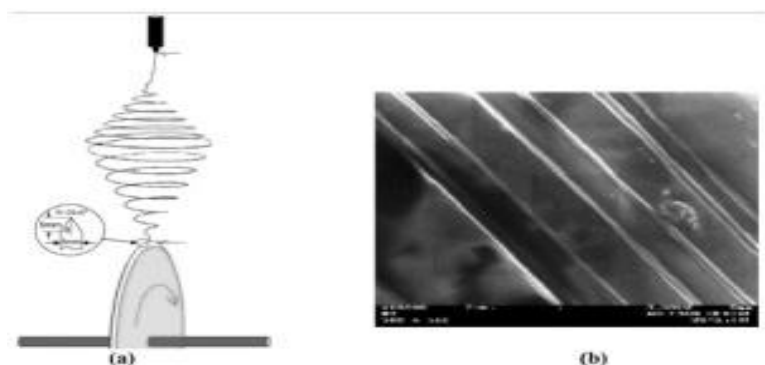
Výsledkem experimentů byly vrstvy dvou připravených a zvlákněných polymerních roztoků. Prvním polymerním typem byl kolagen a druhým použitým polymerem byla kyselina polyglykolová (PGA). Vrstvy orientovaných nanovláken jsou zobrazeny na Obr. 5, kde jsou snímky z elektronového mikroskopu. Na snímku je zřejmá převládající orientace v jednom směru, ale orientace vláken není zcela dokonalá.



Obr. 5: Vrstvy nanovláken kolagenu a kyseliny polyglykolové z rotujícího válce. Převzato z (Huang, et al., 2003).

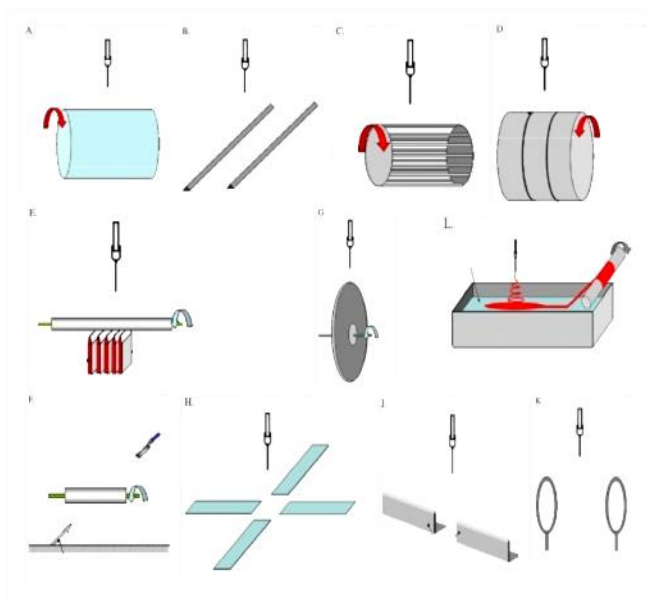
Výrobou částečně orientovaných vláken s použitím válcového kolektoru s vysokou úhlovou rychlostí se také zabývali (Boland, et al., 2001)(Matthews, et al., 2002). Jednosměrná orientace vláken byla dosažena a prokázána pouze ve směru rotace válcového kolektoru. V odborném článku (Huang, et al., 2003) jsou také znázorněna další zařízení (kolektory) pro ukládání nanovláken, která zlepšují depozici nanovláken. Na Obr. 6 je znázorněn rotační disk, na který se ukládá nanovláknenná vrstva. Disk má po svém obvodu ostrý břit, aby docházelo k místnímu zvýšení intenzity elektrického pole a tedy k přesnějšímu ukládání vláken. Oproti diskovému kolektoru byla umístěna jehla s polymerním roztokem.

Mezi jehlou a rotačním diskem docházelo k elektrostatickému zvlákňování. Je zřejmé, že pomocí diskového kolektoru dochází k lepší orientaci nanovláken a jejich ukládání na břítu disku.



Obr. 6: Rotační disk s naostřeným okrajem, a) schematické zařízení, b) orientace vláken. Převzato (Huang, et al., 2003).

Přehledná publikace, která se detailně zabývá elektrostatickým zvlákňováním a popisuje různé metody ukládání nanovláken je od autorů (Teo & Ramakrishna, 2006). Publikace obsahuje přehled a porovnání jednotlivých typů kolektorů Obr. 7, na které se ukládají nanovlákná.



Obr. 7: Možnosti ukládání nanovláken na speciální kolektory, převzato z (Teo & Ramakrishna, 2006) A – rotační válec, B – paralelní elektrody, C – rotační válec vytvořený z drátů, D – rotační válec s dráty navitými na jeho povrchu, E – Rotační válcový kolektor s lamelovými elektrodami umístěnými pod kolektorem, F – rotační válec jako kolektor a naostřená lamelová elektroda, G – diskový kolektor, H – kolektor vytvořený z pravidelných protilehlých elektrod, J – ocelová ostří umístěná v linii, K – kruhové kolektory umístěné paralelně.

Pomocí geometrie speciálních kolektorů dochází k vytvoření různě orientovaných struktur. V práci (Teo & Ramakrishna, 2006) se používají rotační válce s hladkým povrchem a vysokou rychlostí otáčení. Vytvořená nanovláknenná vrstva je orientovaná zejména vlivem rotačního pohybu válcového kolektoru. Dále jsou zde také popsány experimenty s válcem, kde povrch tvoří paralelní dráty. Dráty jsou orientovány ve směru rotace nebo kolmo na tento směr. Lepší výsledky orientace vláken bylo dosaženo s kolektorem, který měl dráty kolmo na směr rotace. Experiment využívající válec s hladkým povrchem je dále v práci také zmíněn.

Za válcem byl umístěn ostrý břit, který výrazně ovlivňoval ukládání nanovláken na rotující válec. Další experimenty využívají k orientaci kovových břitů, které jsou umístěny kolmo k zvlákňovací trysce. Tvoří paralelně uspořádaný systém kovových břitů.

Mezi kovovými břity dochází k výrazné orientaci vláken a k jejich ukládání mezi břity. Když jsou břity umístěny rovnoběžně, dochází k orientaci vláken v prostoru mezi těmito vodivými břity, pokud použijeme pouze jeden vodivý břit jako pomocnou elektrodu, dochází k ukládání nanovláken pouze na tento břit. Nanovláknenná vrstva je orientovaná ve směru osy břitu a je možné tuto vrstvu popsat jako svazek orientovaných vláken.

V práci (Huang, et al., 2003) byla nanovláknenná vrstva ukládána na rotační disk, který byl naostřen po své obvodu a právě na vrchol naostřeného břitu se nanovláknena přednostně ukládala. K dosažení orientovaných svazků nanovláken ve své práci (Zussman, et al., 2003) použili jako kolektor cívku a individuálně navinutá vlákna vytvořila orientovanou vrstvu. Mnoho dalších prací (Dalton, et al., 2005) a (Liu, et al., 2007) se věnovalo ukládání vláken mezi dvě paralelně umístěné elektrody. V porovnání s pracemi, kde byl použit rotační válec, je použití dvou paralelních elektrod výhodnější. Dochází zde k dosažení lepší orientace vláken a k rovnoměrnému rozprostření vláken po kolektoru. Další možností je využití hrotu, který je záporně nabit a je umístěn za rotačním válcem. Tento hrot silně ovlivní elektrostatické pole a také následné ukládání vláken na povrch rotačního válce. Vláknena se tedy ukládají na válc, převážně v místě nabitého hrotu, jak uvedl ve své práci (Dabirian, et al., 2011). V práci (Barbouz & Stylios, 2008b) využili dvou kulatých disků postavených proti sobě. Toto zařízení bylo sestaveno k dosažení třídimenzionálního orientovaného svazku nanovláken a nanovláknenné příze.

Pro vytvoření příze je nutné, podle textilní definice, udělit nanovláknům zákrut pomocí zákrutového zařízení. Pro práci s nanovláknennými přízemi je udělován zákrut za pomoci elektrického zákrutového systému a tuto metodu k přípravě také publikovali ve svých patentech a publikaci (Li, et al., 2005) a (Li, et al., 2005) (Li, et al., 2006).

V práci (Pan, et al., 2006) uvádějí metodu elektrického zvlákňování opačně nabitých elektrod k přípravě nanovláknenné vrstvy, (Okuzaki, et al., 2006) uvádí technologii výroby příze pomocí plochého kolektoru, kde se příze spontánně vytváří a dosahuje délky několika centimetrů. Metoda využití dvou nabitých jehel se objevuje v práci (Dabirian, et al., 2011), kde jsou trysky umístěny naproti sobě. Na každou z trysek je přiveden opačný potenciál. Dochází k tvorbě nanovláken a zhruba v polovině vzdálenosti mezi tryskami se vlákna setkají. Následně jsou vlákna vzduchem kontinuálně odváděna v podobě pseudo příze. (Scardino & Balonis, 2001) ve svém patentu publikovali vliv zákrutu příze na utváření jádra příze. Výzkum byl veden v oblastech, jak velikost zákrutu ovlivní pevnost příze a jaký vliv má vzrůstající zákrut na vlákna uvnitř příze.

Všechny výše popsané práce zabývající se výrobou příze a svazků vláken využívaly jako prostředí vzduch, nebo vzduchový zákrutový systém. Je možné využívat pro ukládání nanovláken jako medium vodní lázeň. Zařízení se skládá ze zvlákňovací trysky s polymerním roztokem, zvlákňovací lázně, zdroje vysokého napětí a odváděcího válce. Zdroj vysokého napětí je spojen se zvlákňovací tryskou, aby došlo k vytvoření elektrického pole mezi tryskou a lázní. V tomto prostoru dochází k elektrickému zvlákňování a vlákna se ukládají na povrch vodní lázně. Následně jsou vlákna odváděna z vodní lázně a navíjena na rotační válec, který je umístěn mimo vodní lázeň. Při odvádění vláken dochází k jejich dloužení a také k růstu orientace ve směru odvádění. Vydloužená a orientovaná vlákna jsou jako svazek vláken navíjena na rotační válec, jak je popsáno v práci (Smith, et al., 2005). Stručná a přehledná publikace zabývající se elektrickým zvlákňování, byla otištěna v periodiku Textile progres kolektivem autorů (Lukas, et al., 2009). Jednou z kapitol periodika je také problematika zabývající se Speciálními kolektory a ukládání strukturovaných nanovláknenných vrstev. Spoluautorem periodika a autorem kapitoly o speciálních kolektorech je Chvojka.

1.2 Cíle disertační práce

Cílem této disertační práce je navrhnout a vyrobit nové kolektory pro elektrické zvlákňování. Pomocí takto vytvořených kolektorů dále připravit nanovláknenné vrstvy, které budou vhodné pro nejrůznější aplikace v oblastech biomedicíny. Jsou zkoumány vlivy vysokého napětí na proces elektrického zvlákňování a uvedeny modely elektrického pole v blízkosti speciálního kolektoru. Na základě těchto výsledků jsou navrženy kolektory pro elektrické zvlákňování strukturovaných vrstev.

Připravené nanovláknenné vrstvy jsou podrobeny mikroskopické analýze, za účelem vyhodnocení struktury. Je dosaženo vytvoření loga TUL a žádaných výsledků v podobě vytvořených nanovláknenných vrstev a je vyřešen způsob snímání nanovláknenných vrstev.

1.3 Členění práce

Problematika této práce může být posuzována podle dvou základních hledisek. Prvním kritériem je způsob přípravy roztoku a použité zvlákňovací zařízení. To je možné rozdělit na tři skupiny. V literatuře jsou všechna zařízení detailně popsána, proto se je zde pokusím popsat a rozčlenit vzestupně podle výrobnosti. V odborných člancích je popsáno mnoho způsobů výroby nanovláknenných materiálů.

Většina způsobů využívá polymerní roztok, který je vystaven působení elektrických sil. Na povrchu roztoku se vlivem působení těchto sil a povrchového napětí vytvoří Taylorův kužel a z vrcholu tohoto kuželu dochází k dloužení polymerní trysky a formování nanovláken. Je zřejmé, že množství nestabilit tedy množství Taylorových kuželů bude především záviset na velikosti plochy polymerního roztoku, ze které dochází ke zvlákňování.

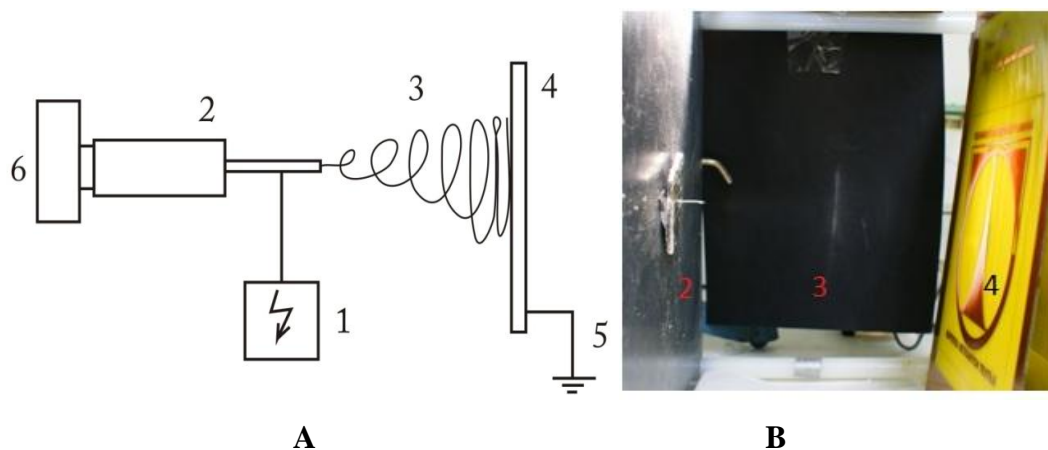
Druhým kritériem je členění podle typu použitého kolektoru. Zde jsou možnosti rozdělení podle toho, zda je kolektor statický nebo vykonává pohyb. Tato práce je zaměřena na speciální kolektory, tedy části zvlákňovacích zařízení, kde dochází k ukládání. Logicky se tedy nabízí členit tak i tuto práci a usnadnit čtenáři orientaci v problematice. Pro přehlednost bude také uvedena u každého kolektoru použitá zvlákňovací technologie, tj. typem zvlákňovací elektrody. Přesto je v následující kapitole nutné čtenáře, kteří se nevěnují elektrickému zvlákňování, blíže seznámit s použitými metodami elektrického zvlákňování.

1.4 Použité metody pro přípravu nanovláken

Metodou výroby nanovláken z kovové trysky nebo chirurgické jehly je označována jako jehlové zvlákňování. V případě povrchu polymerního roztoku vytvořeného na hrotu samotné zvlákňovací jehly, je počet vytvořených Taylorových kuželů velice nízký cca 1-3 ks. Záleží na velikosti kapky, intenzitě pole při hladině a použitém polymerním roztoku. Efektivita jehlového procesu je zpravidla označována jako velmi nízká. Dochází ke zvlákňování z velmi malé kapky, tedy k vytvoření většinou jednoho Taylorova kužele.

Jako hlavní výhodou je možnost zvlákňení širokého množství polymerů vysoké intenzitě elektrického pole na vrcholu jehly. Je známo velké množství modifikací této metody. Modifikace spočívají v uložení jehly horizontálního a vertikálního uložení až po využití několika zvlákňovacích jehel najednou. Schéma zařízení s jednou jehlou v horizontální poloze je zobrazeno na Obr. 8. Polymerní roztok je umístěn v injekční stříkačce, která je vložena do dávkovacího zařízení.

Jako nejvhodnější se jeví lineární dávkovací pumpy. Vysoké napětí ze zdroje je přivedeno na kovovou část jehly. Zpravidla na tuto část přivádíme napětí z kladného zdroje vysokého napětí. Oproti jehle je v dostatečné vzdálenosti umístěn kolektor, na který se ukládají právě vytvořená nanovlákná. Kolektor bývá zpravidla uzemněn nebo se s výhodou využívá připojení na vodivý kabel záporného vysokonapětového zdroje.

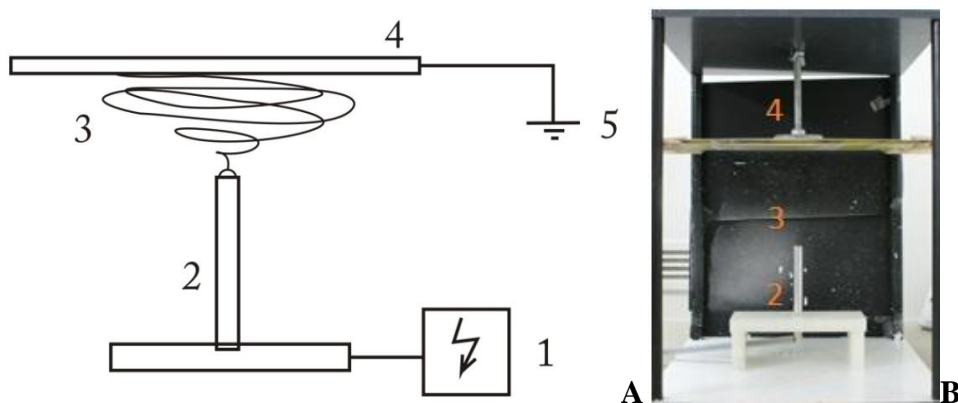


Obr. 8: A – Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování z jehly, 1 zdroj vysokého napětí, 2 stříkačka s polymerním roztokem, 3 nanovlákná putující ke kolektoru, 4 kolektor, 5 uzemnění, 6 dávkovací pumpa, B – Experiment elektrostatického zvlákňování (výroba TUL loga), 2 stříkačka s polymerním roztokem, 3 nanovlákná putující ke kolektoru, 4 kolektor.

Metoda elektrostatického zvlákňování z ocelového trnu má ve srovnání s jehlou vyšší výrobnost, protože vrchol ocelového trnu má větší plochu a tak je na jeho vrcholu umístěna kapka polymeru o větším objemu a také větší ploše. Díky těmto skutečnostem dochází k tvorbě více Taylorových kuželů a tudíž k vyšší efektivitě procesu elektrického zvlákňování. Nevýhodou této metody je diskontinualita celého procesu, kdy po vyčerpání celého objemu polymeru na vrcholu trnu je nutné celý proces ukončit a následně doplnit polymer.

Touto metodou se obtížněji zvlákňují některé typy polymerních roztoků, které nejsou zatím úplně experimentálně prozkoumány. Tato metoda byla prvně vyvinuta na Technické univerzitě v Liberci, na Katedře netkaných textilií (TUL KNT) panem Filipem Sanetříkem. Celá metoda je zobrazena na Obr. 9. Ocelový trn je napojen na kladný zdroj vysokého napětí. Nad ocelovým trnem je umístěn v dostatečné vzdálenosti kolektor, na který se ukládají nanovlákná.

Tento kolektor z pravidla bývá uzemněn nebo připojen na opačný zdroj vysokého napětí, tedy záporně nabit. Toto zapojení se využívá z důvodu lepšího ukládání nanovláken na speciální kolektor. Pokud je kolektor připojen na nižší potenciál, než je okolní elektrický potenciál, pak je pro vlákna atraktivnější a ukládají se právě na tato místa.

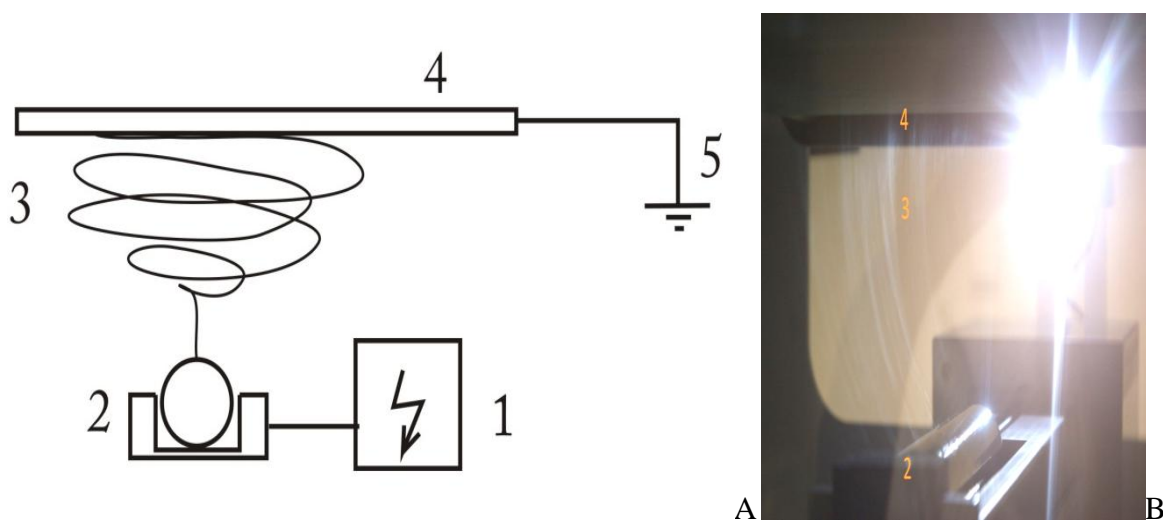


Obr. 9: A – Schematické znázornění elektrostatické zvlákňování z ocelového trnu, 1 zdroj vysokého napětí, 2 ocelový trn s roztokem polymeru, 3 nanovlákná putující ke kolektoru, 4 kolektor, 5 uzemnění, B – foto z experimentální činnosti za použití této metody, 2 ocelový trn s roztokem polymeru, 3 nanovlákná putující ke kolektoru, 4 kolektor

Metoda a zařízení NANOSPIDER™, byla vyvinuta na Technické univerzitě v Liberci kolektivem vědců a byl podán světový patent (Jirsák, 2005). Metoda slouží k průmyslové výrobě nanovláken pomocí válce, který se brodí v roztoku polymeru viz Obr. 10. Válec vynáší rotačním pohybem polymer na svůj povrch a tam dochází k tvorbě Taylorových kuželů a k samotnému elektrostatickému zvlákňování. Tato metoda vykazuje největší efektivitu, protože zde vzniká největší počet kónusů a tedy dochází k největší výrobě nanovláknenné vrstvy. Nevýhodou jsou nemožnost nastartování nebo udržení elektrického zvlákňování pro určité hůře zvláknitelné druhy polymerů a také možnost vzplanutí. Toto hrozí zejména u typů polymerů, které jsou rozpuštěny v těkavých rozpouštědlech.

Při celém procesu dochází díky velké ploše k velice intenzivnímu vypařování těkavých rozpouštědel. Pokud dojde k elektrostatickému výboji, dojde ke vzplanutí par rozpouštědel a také k následnému požáru polymerního roztoku.

Výhodou této metody je zejména kontinuální proces, velká výrobnost, snadné čištění, doplňování celého zařízení a výměna nového typu polymerního roztoku. Pomocí této metody je možné vytvářet značné šíře nanovlákných vrstev, přičemž šíře vrstvy je dána šíří zvlákňovací elektrody v podobě válce.

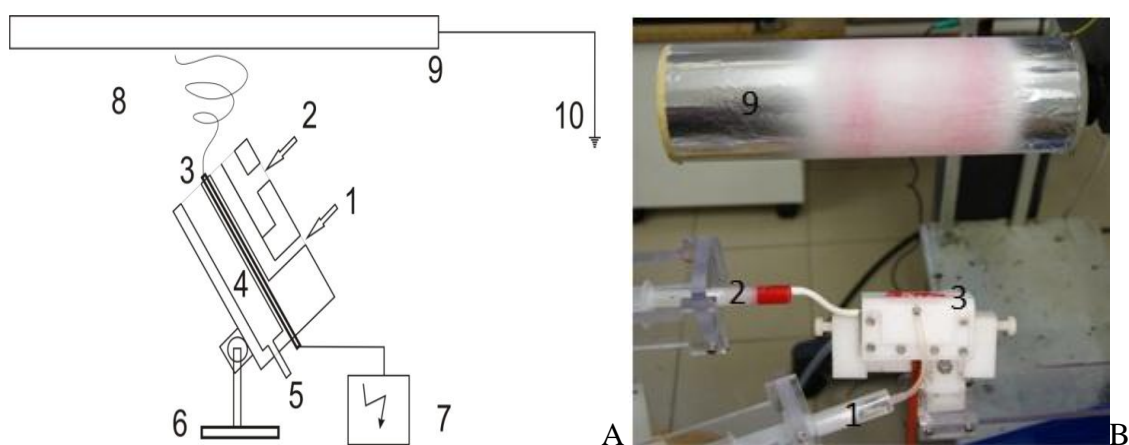


Obr. 10: A – Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování metodou Nanospider, 1 zdroj vysokého napětí, 2 váleček brodící se v roztoku polymeru, 3 nanovláknna putující ke kolektoru, 4 kolektor, 5 uzemnění kolektoru, B – Foto z experimentální činnosti 2 váleček s roztokem polymeru na povrchu, 3 nanovláknna putující ke kolektoru, 4 kolektor s nanovláknennou vrstvou.

Metoda přeplavovacího zvlákňovacího zařízení a její použití vzniklo na Technické univerzitě v Liberci. Zařízení je patentováno (Pokorný, et al., 2011) a využívá princip zvlákňování polymerních roztoků z volné hladiny. Výhodou tohoto zařízení je možnost kombinace současně dvou polymerních roztoků viz Obr. 11. Pomocí dvojice dávkovacích lineárních pump dochází k přesnému dávkování polymerního roztoku typu A, současně možností dávkování polymerního roztoku typu B. Tyto polymerní roztoky jsou dopravovány na elektricky vodivou hranu, kde dochází k elektrickému zvlákňování. Oba polymerní roztoky přetékají přes vodivou hranu a poté odtékají do odváděcí komory, aby nedocházelo k znehodnocení dávkovaných polymerů. Z odváděcí komory, která je součástí zařízení, jsou dále polymery dopravovány mimo celé přeplavovací zařízení pomocí pryžové hadice. Vzniklá

nanovláknna se ukládají na kolektor, který bývá uzemněn, nebo připojen na záporný vysokonapěťový zdroj. Umístění přímo nad přeplavovacím zvlákňovacím zařízením zaručuje dobré ukládání.

Pomocí tohoto zařízení je možné vytvářet koaxiální struktury nanovláken, tedy struktury vláken složené ze dvou různých, nebo podobných typů polymerů. Je velice důležité přesně dávkovat polymerní roztoky, aby docházelo k překryvu obou polymerních roztoků přesně na vodivé hraně a docílilo se požadované koaxiální struktury.



Obr. 11: A - Schematické znázornění přepravovacího spinneru, 1 vstup polymeru A, 2 vstup polymeru B, 3 elektricky vodivá hrana, 4 odváděcí komora pro polymery, 5 odvod použitých polymerů, 6 držák zařízení, 7 zdroj vysokého napětí, 8 nanovláknna, 9 kolektor, 10 uzemnění. B – experimentální sestavení plavovacího spinneru, 1 vstup polymeru A, 2 vstup polymeru B, 3 elektricky vodivá hrana, 9 speciální rotační kolektor.

Na obrázku Obr. 11B je možné pozorovat sestavení celého zařízení pro experimentální činnost. Pro větší přehlednost docházelo k dávkování dvou různě zbarvených polymerních roztoků. Polymerní roztok označený pozicí (1) byl čirý roztok PVA a polymerní roztok označený pozicí (2) byl obarvený roztok PVA červeným potravinářským barvivem. Na elektricky vodivé hraně docházelo k přetékání obou dávkovaných roztoků přes vodivou hranu a tvorbě Taylorových kuželů. Důkazem, že celé zařízení pracovalo správně, byl fakt, že na speciálním rotačním kolektoru docházelo k nánosu nanovláknenné vrstvy, která měla barvu obou polymerních roztoků. Speciální kolektor byl tvořen rotačním válcem, na jehož povrchu byla vodivá vrstva aluminiové folie. Celý vodivý povrch kolektoru byl uzemněn z důvodu ochrany elektromotoru, který byl napřímo připojen a poháněl tento rotační válec.

2. Úvod do elektrostatiky

Jev elektrického zvlákňování je potřeba popsat s pochopením fyzikální podstaty. Situace reálných dějů je často velice složitá a je tedy velice obtížné je fyzikálně i matematicky popsat. Je nutné řešení analyzovat pomocí modelů a řešením diferenciálních rovnic. Ideálním případem je schopnost vědce vycítit řešení různých situací.

Představy o modelech jsou velice prospěšné a vedou ke kýženému výsledku předpovědi chování reálných zařízení. Existuje více způsobů formulace fyzikálních zákonů, ale dá se říci, že pouze způsob formulace pomocí diferenciálních rovnic je nejobvyklejší. Rozdíl mezi matematikou a fyzikou je často v myšlení badatele. Lidé s velice vyvinutým matematickým myšlením budou chápat fyziku, když použijí fyzikální přístup řešení. Tento přístup povede také k celkovému výslednému řešení. Samotní fyzikové přiznávají (Feynman, et al., 2001), že vše, co se v elektrodynamice vyskytuje, je popsáno pomocí Maxwellových diferenciálních rovnic. Není nic, co by nebylo obsaženo v těchto rovnicích. Jsou to složité matematické rovnice a aplikací těchto rovnic na problematiku je možné odvodit vztahy pro speciální případy. Nyní je nutné definovat základní pojmy, které jsou nutné k popsání Maxwellových rovnic pro elektrostatické pole.

Skalární a vektorové pole

Je nutné vysvětlit základní symboliku, kterou budeme používat pro řešení a popis problémů. Pomocí vektorové algebry jsou definovány základní vztahy pro vektorová pole. Skalární pole chápeme jako pole, jež je v každém bodě charakterizováno pouze jedním číslem, tedy skalárem (Feynman, et al., 2001). Příkladem jednoduchého skalárního pole je např. tuhé těleso, které je na jedné části zahříváno a na opačné ochlazováno. Teplota v tělese se mění bod od bodu a bude tedy funkcí x , y a z , tedy polohy v prostoru, udávané v pravoúhlé souřadnicové soustavě. Pro představu toto pole může být popsáno jako vrstevnice na mapě nebo izobarické hladiny vzduchu. Dalším polem je vektorové pole. Toto pole je popsáno prostoru tak, že každému bodu v prostoru je přiřazena hodnota vektoru. Pro každý bod prostoru tedy můžeme určit velikost a směr vektoru. Vektor můžeme definovat pomocí jeho složek x , y a z .

Gradient

Pokud dochází ke změně pole v čase, je možné udávat tyto změny pomocí jejich derivace podle času. Podobný problém nastane při změně pole podle polohy, kdy chceme určit derivaci. Fyzikální zákony nezávisí na volbě orientace souřadnicové soustavy, proto je možné tyto zákony zapisovat jako vztahy pro skaláry nebo vektory. Nyní je nutné zavést symbol $\vec{\nabla}$. Tento symbol se nazývá nabla, nebo gradient anebo zkráceně grad platí pouze tehdy, působí-li na skalár. Operátor nabla je definovaný symbolem (2.1).

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.1)$$

Tyto tři derivace představují tři čísla, tedy x-ovou, y-ovou, z-ovou složku symbolického vektoru. Pokud tedy budeme tímto operátorem působit například na teplotu T , dostaneme tvar, který nám bude určovat změnu teploty v jednotlivých místech

$$\vec{\nabla}T = \text{grad}T = \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2.2)$$

Je možné zapsat přírůstek teploty ΔT při posunu v prostoru o vektor $\Delta \vec{r} = \Delta x + \Delta y + \Delta z$ jako

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial T}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial T}{\partial z} \Delta z \quad (2.3)$$

Pokud tedy pro rovnici (2.3) použijeme symboliku rovnice (2.2) dostaneme rovnici ve tvaru

$$\Delta T = \vec{\nabla}T \cdot \Delta \vec{r} \quad (2.4)$$

Pokud tento fyzikální vztah vyjádříme slovy, pak říkáme, že rozdíl teplot ΔT ve dvou bodech $\vec{r} = \vec{r} + \Delta \vec{r}$ je roven skalárnímu součinu gradientu T a rozdílu polohových vektorů obou bodů $\Delta \vec{r}$. Operátor nabla může působit na skalár nebo na vektor.

Pokud působíme operátorem na skalární veličinu, např. potenciál φ , pak platí vztah (2.5) a výsledkem je vektor.

$$\vec{\nabla} \cdot \varphi = \text{grad} \varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \quad (2.5)$$

Pokud ale necháme operátor působit na vektorovou veličinu, např. intenzitu pole \vec{E} , poté platí vztah (2.6) a výsledkem je skalár.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \text{div} \vec{E} = \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial y} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial z} \right) \quad (2.6)$$

Laplaceův operátor

Laplaceův operátor je také zkráceně uváděn, operátor, který je definovaný jako divergence gradientu daného skalárního pole. Pokud tento operátor aplikujeme na skalární pole, výsledkem je opět skalární pole. Laplaceův operátor bývá označován symbolem Δ . Tento symbol nesmíme zaměnit se symbolem přírůstku, který je uveden v rovnicích (2.3) a (2.4). Od této chvíle budeme používat tento symbol jen pro Laplaceův operátor. Definovat operátor Laplace můžeme pomocí zavedeného operátoru nabla, respektive pomocí operátorů divergence a gradientu.

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \overrightarrow{\nabla^2} = \text{div grad} \quad (2.7)$$

Zpravidla definici speciálně pro kartézský souřadný systém zapisujeme následujícím vztahem

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.8)$$

Použitím operátoru $\vec{\nabla}$ a jeho působení na vektor a skalár se dostáváme k aplikaci. Pomocí vektorového diferenciálního operátoru $\vec{\nabla}$ můžeme definovat soustavy vektorových rovnic obsahující též zákony elektromagnetismu, jež se nazývají Maxwellovy zákony.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \quad (2.10)$$

Vztah (2.9) definuje 1. Maxwellův zákon pro intenzitu elektrického pole, kde ρ je hustota elektrického náboje, tj. množství náboje v jednotce objemu, a ϵ_0 permitivita vakua.

V soustavě SI je dána konstantou o velikosti $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} [\text{Fm}^{-1}]$. Velikost permitivity vakua nezávisí na směru ani na rychlosti pohybu pozorovatele, což souvisí s teorií relativity. Tato konstanta se také vyskytuje v Coulombově zákoně, který bude popsán dále v této práci. Vztah (2.10) pro elektrostatiku říká, že rotace vektoru intenzity elektrického pole E je rovna nule.

Tok vektorového pole

V reálném světě chápeme fyziku pomocí věcí kolem sebe. Například pokud sledujeme plynoucí řeku, pak je nám pojem tok zcela jasný. Je to množství vody, která proteče určitým místem. Pokud chceme určit tok pro fyzikální veličiny, které si neumíme zcela reálně představit, je tato situace poněkud obtížnější. Předpokládejme, že si definujeme určitý objem V a uzavřenou plochu S , která se nachází na povrchu tohoto objemu. Nyní se pokusíme určit výpočtem, jak velký je tok touto plochou S . Pro náš případ chceme určit tok intezity elektrického pole plochou S . Ačkoliv nejde o tok ničeho hmatatelného, přesto tuto veličinu nazýváme tokem a říkáme:

$$\text{Tok vektotu } \vec{E} \text{ plochou } S = \int_S \vec{E} \cdot \vec{n} dS \quad (2.11)$$

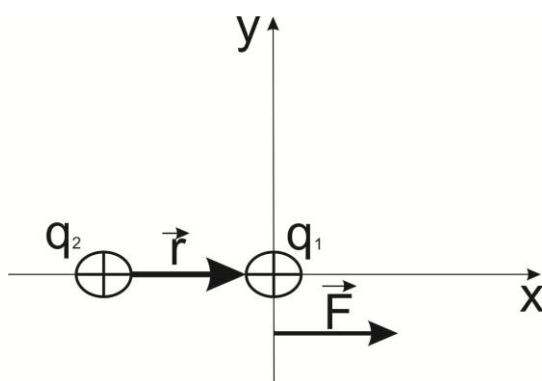
Kde \vec{n} je normálový vektor plošky dS . Slovo tok zde používáme v obecném významu jako plošný integrál normálové složky vektoru.

Coulombův zákon

Tento zákon definuje a využívá silového působení mezi elektrickými náboji (Sedlák 2002). Jde o působení dvou izolovaných nehybných nábojů, kde F je síla mezi dvěma náboji q_1 a q_2 , které jsou vzdáleny o \vec{r} , kde ε_0 je permitivita prostředí, ve kterém se náboje vyskytují. Coulombův zákon je definován vztahem (2.12).

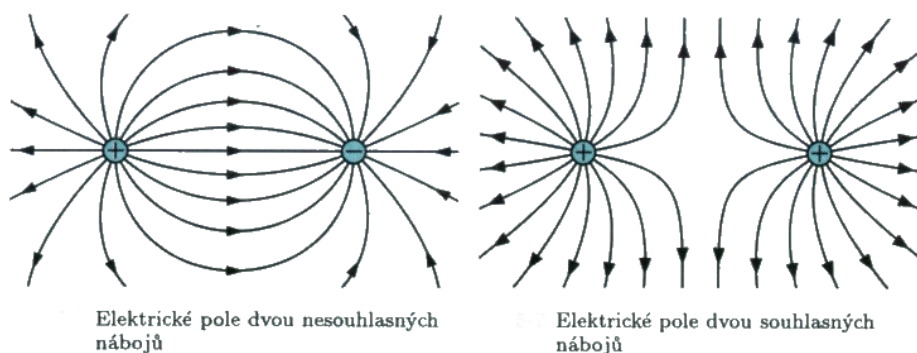
$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \quad (2.12)$$

Pro přesnou představu polohy nábojů q_1 a q_2 v prostoru a orientaci vektoru \vec{r} viz Obr. 12.



Obr. 12: Znázornění polohy nábojů q_1 a q_2 v prostoru a orientaci vektoru \vec{r} .

Coulombova síla a její orientace je závislá na velikosti nábojů a také na jejich znaménku. Pokud jsou náboje opačného znaménka, pak se přitahují, v opačném případě se odpuzují, viz Obr. 13.



Obr. 13: Elektrické pole dvou nesouhlasných nábojů a souhlasných nábojů.

Elektrické siločáry jsou myšlené čáry, které spojují dva náboje. Siločáry vždy vystupují z kladných nábojů a vstupují do nábojů záporných. Protože vektor intenzity pole je jednoznačně definován v každém bodě jeho tečny ke směru siločar, nemohou se siločáry vzájemně protínat. Siločáry jsou kolmé na ekvipotenciální plochy, jsou to tedy vektory k jejich normám. Hustotou siločar je možné vyjádřit velikost intenzity pole v dané části prostoru. Pro získání představy o průběhu pole obvykle stačí zobrazit soustavu siločar v některých význačných rovinách symetrie soustavy Obr. 13

Gaussova věta

Gaussova věta, nebo též Gaussova-Ostrogradského věta, uvádí v souvislost tok vektorového pole uzavřenou plochou S s integrálem z divergence daného vektorového pole přes objem V plochou uzavřený. Z Coulombova zákona a principu superpozice lze odvodit Gaussovu větu, podle které je tok vektoru intenzity elektrického pole uzavřenou plochou roven celkovému náboji plochou uzavřenému a podělenému permitivitou vakua.

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \oint_S \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{r^2} dS = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_0} \oint_S dS = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (2.13)$$

Vztah (2.13) platí v případě koule o poloměru r , v jejímž středu se náboj nachází. Pokud chceme přepsat levou stranu pomocí Gauss-Ostrogradského věty, je nutné integrovat přes celý objem, pak platí

$$\oint_V \vec{E} \cdot d\vec{S} = \int_V \operatorname{div} \vec{E} dV = \int \frac{q}{\epsilon_0} dV \quad (2.14)$$

V oblasti, kde lze považovat rozložení elektrického náboje za spojitě, tedy popsané objemovou hustotou elektrického náboje ρ , lze Gaussovu větu přepsat do diferenciálního tvaru vztahem (2.9).

Hustota elektrického náboje

Hustota elektrického náboje závisí na rozložení elektrického náboje. Budou zde popsány tři speciální případy rozložení náboje. Můžeme definovat *objemovou hustotu náboje* ρ_e následujícím způsobem. Uvažujme těleso libovolného tvaru o objemu V , předpokládejme, že toto těleso nese celkový náboj Q , jehož rozložení je po celém objemu tělesa stejné. Potom můžeme definovat střední objemovou hustotu náboje ρ_e jako poměr.

$$\rho_e = \frac{Q}{V} \quad (2.15)$$

Pro rovnoměrné rozložení náboje na ploše S můžeme definovat pojem *plošné hustoty náboje* σ_e , která je charakterizována jako

$$\sigma_e = \frac{Q}{S} \quad (2.16)$$

Podobně je možné uvažovat rozložení náboje na křivce. V tomto případě zavedeme pojem *lineární hustoty náboje*. Náboj na křivce délky l charakterizované lineární hustotou náboje je τ_e v případě rovnoměrného rozložení náboje platí

$$\tau_e = \frac{Q}{l} \quad (2.17)$$

Pro jednotky veličin v Mezinárodní soustavě SI máme $(\rho_e) = C \cdot m^{-3}$, $(\sigma_e) = C \cdot m^{-2}$, $(\tau_e) = C \cdot m^{-1}$.

Intenzita elektrického pole

Veličina, kterou nyní zavedeme, představuje vektorové pole a budeme jí nazývat *intenzita elektrického pole*. Zjednodušeně můžeme intenzitu $\vec{E}(\vec{r})$ definovat jako Coulombovu sílu, která působí v daném bodě na jednotkový kladný náboj. Jednotku intenzity elektrického pole lze snadno odvodit jako $N \cdot C^{-1}$ nebo také $V \cdot m^{-1}$.

Vztah pro elektrickou intenzitu snadno odvodíme z Coulombova zákona (2.12) jako

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \vec{r} \quad (2.18)$$

Intenzitu elektrického pole můžeme také velice elegantně určit z elektrického potenciálu vztahem (2.19), kde φ je potenciál elektrického pole, pak může psát

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\text{grad } \varphi(r) = -\vec{\nabla}\varphi(r) \quad (2.19)$$

Toto je důsledek 2. Maxwellovy rovnice pro elektrostatiку $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$, protože $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla}\varphi \equiv 0$, pro každé skalární pole. Z těchto dvou rovnic plyne $\vec{E} = \vec{\nabla}\varphi$. Tradičně je elektrický potenciál uveden se znaménkovou konvencí jako $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$.

Elektrický potenciál

Elektrický potenciál souvisí s prací vykonanou při přenášení elektrického náboje z jednoho bodu do druhého. Přenášíme-li náboj z bodu a do bodu b , bude platit

$$W = - \int_a^b \vec{F} d\vec{s} \quad (2.20)$$

Kde F je elektrická síla působící na náboj v každém bodě a ds je diferenciální vektor posunutí podél dráhy. Když jsme definovali intenzitu elektrického pole pak jako sílu působící na náboj. Pokud tedy chceme určit práci pomocí intenzity, pak použijeme vztah

$$W_{jedn} = - \int_a^b \vec{E} d\vec{s} \quad (2.21)$$

Práce vykonaná při přenášení jednotkového náboje z bodu a do b nezávisí na dráze. Protože vykonaná práce závisí pouze na koncových bodech, je možné ji definovat jako rozdíl dvou čísel. Proto práce vykonaná po uzavřené dráze je nulová $\oint \vec{E} d\vec{s} = 0$. Toto je tedy makroskopická podoba 2. Maxwellovy rovnice pro elektrostatiku $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$.

$$-\int_a^b \vec{E} d\vec{s} = \varphi(b) - \varphi(a) \quad (2.22)$$

Protože ve vztahu (2.22) vystupuje pouze rozdíl hodnot funkce φ ve dvou bodech, potřebujeme specifikovat hodnotu φ . Zvolíme tedy nějaký referenční bod a jeho hodnotu např. nula. Hodnota φ je pak už určena pro každý bod v prostoru a jde tedy o skalární pole. V praxi a pro experimentální činnost využíváme rozdíl potenciálů a říkáme, že jde o fyzikální veličinu napětí.

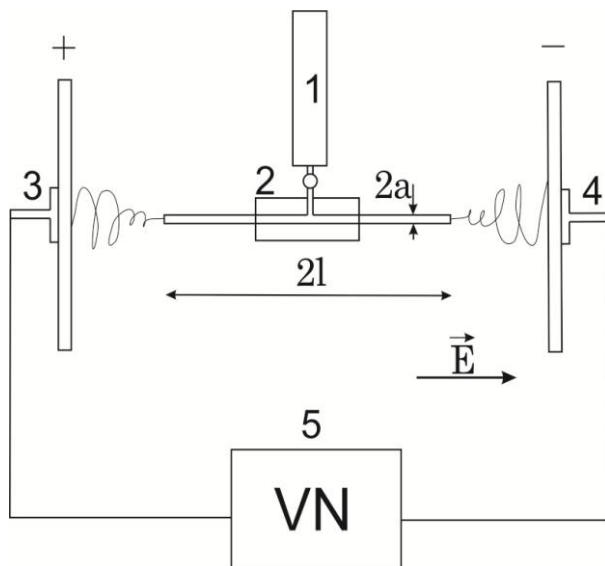
3. Rozložení elektrického pole v okolí elektrod

Přesný název této kapitoly by měl znít Rozložení elektrického pole a náboje v okolí zvlákňovacích elektrod. Elektrické pole v prostoru je fyzikální pole, kde se nacházejí elektricky nabitá tělesa. Tato tělesa mají nevykompenzovaný elektrický náboj, tedy většinou přebytek náboje. Dalším zdrojem může být časově proměnné magnetické pole. Pokud tedy existuje náboj, který je nevykompenzovaný, pak se projevuje působením elektrických sil. Elektrické pole je částí pole elektromagnetického. Podle časové závislosti můžeme elektrické pole rozdělit na stacionární, tedy časově neproměnné, a nestacionární, které se mění v čase. Velikost pole závisí na velikosti náboje a na vzdálenosti definované vztahem (2.12) a také je charakterizováno veličinou nazývanou elektrická intenzita, viz vztah (2.18) a (2.19).

Velice důležitou roli při elektrostatickém zvlákňování hraje rozložení pole v blízkosti místa vzniku nanovláken a také míst, kde se nanovlákná ukládají. V této části bude popsáno rozložení pole v blízkosti jehly s polymerním roztokem, válečku a struny. Dále se bude text věnovat rozložení pole v blízkosti míst, kde se vlákna ukládají. Tato místa budou mít podobu plochy (vodivé kovové desky), rovnoběžných vodivých drátů a drátěné mříže.

3.1 Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivé jehly

Prvním zkoumaným případem je elektrické pole v blízkosti vodivé jehly, která se používá v praxi pro jehlové elektrické zvlákňování. Pro popis chování pole a experiment bylo vybráno zvlákňovací zařízení, které se skládalo ze zásobníku polymeru. Tento zásobník byl propojen s dvojicí jehel, které byly opačně orientované. Pro kontrolu dávkovaného polymeru byl použit ventil, který se nacházel mezi zásobníkem polymeru a dvojicí jehel. Oproti každé jehle byl umístěn kolektor, který byl připojen na zdroj vysokého napětí. Tento experiment uvádějí ve své práci (Chugh, et al., 2006). Schematické zobrazení celého zařízení je na Obr. 14.



Obr. 14: Schematické zařízení dvojice jehel, 1 – bireta pro dávkování polymerního roztoku, 2 – dvojice jehel, 3 a 4 – kolektor pro ukládání nanovláken, 5 – zdroj vysokého napětí.

Pomocí zdroje vysokého napětí byl na povrchu kolektorů vytvořen elektrostatický potenciál, který byl odlišný od okolního prostředí. Na povrchu obou kolektorů uvažujeme plošnou hustotu elektrického náboje $\sigma_{(z)}$, která byla definována vztahem (2.16). Na povrchu jehly uvažujeme lineární hustotu náboje, která byla definována vztahem (2.17). Jehla má poloměr a , délka jehly l a její osa splývá s osou ze souřadného systému.

Pro stanovení potenciálu na povrchu jehly použijeme vztah (3.11) pro stanovení potenciálu

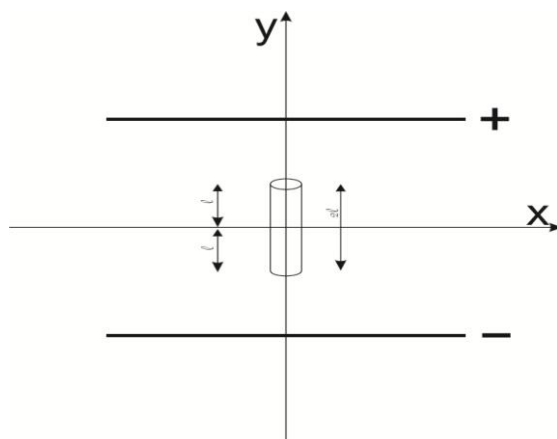
$$\varphi(z) = \sum_i \frac{q_i}{R_i} = \int_0^{2\pi} \int_{-l}^l (a \cdot \partial \phi \cdot \partial z') \cdot \sigma(z) \quad (3.11)$$

Pokud bude vložena vodivá jehla do elektrického pole, kdy jeden konec jehly bude orientován ke kladnému pólu a druhý na opačnou stranu, bude docházet k indukování náboje, vytvoření elektrického potenciálu. Celkový potenciál je tvořen celkovým součtem všech nábojů na jehle. V práci (Chugh, et al., 2006) je podrobně odvozen vztah pro vyjádření intenzity elektrického pole pro vodivou jehlu, který je popsán vztahem (3.12). Kde $\vec{E}(z)$ je intenzita mezi dvěma deskami.

$$\sigma(z) = \frac{\vec{E}(z)}{\ln\left(\frac{4(l^2 - z^2)}{a^2}\right) - 2} \quad (3.12)$$

Na obrázku

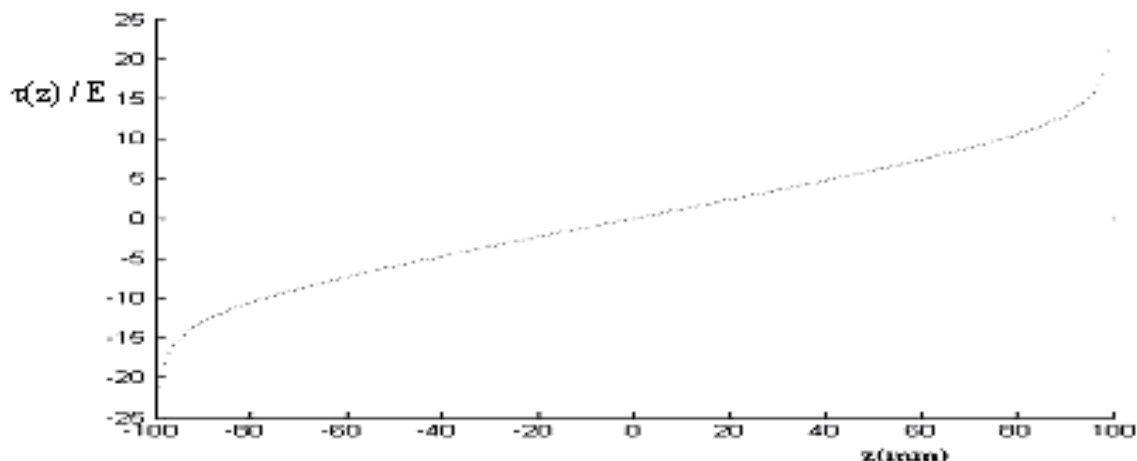
Obr. 15 je schematicky znázorněna jehla, která je umístěna ve středu souřadného systému a její osa je rovnoběžná s osou y. Jehla má celkovou délku $2l$ a je přesně umístěna mezi dvěma deskami.



Obr. 15: Schematické znázornění umístění jehly mezi dvěma deskami.

Pokud pro hodnotu poloměru jehly a zvolíme hodnotu 1mm a pro poměr délky jehly a jejího poloměru l/a použijeme hodnotu 100, dostaneme průběh funkce Obr. 16.

Závislost ukazuje lineární hustotu náboje a intenzity elektrického pole na vzdálenosti. Tedy jak se mění intenzita elektrického pole v různých místech vodivé jehly.

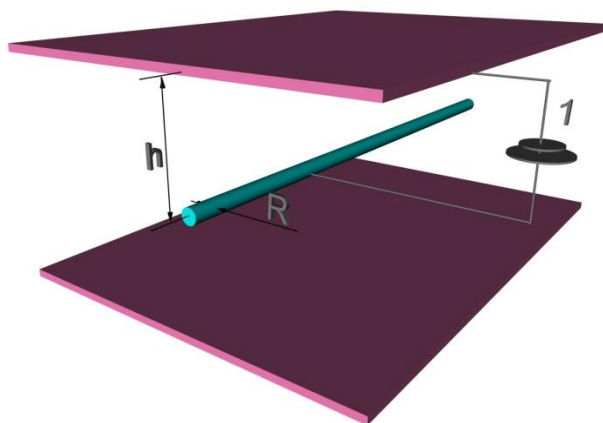


Obr. 16: Závislost lineární hustoty náboje a intenzity pole na vzdálenosti.

3.2 Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivého válce

Pro pochopení elektrického pole v blízkosti vodivého válce je nutné si nejdříve osvojit chápání elektrického pole v blízkosti rovnoběžných vodivých desek. Pro jednoduchost můžeme jako modelový případ brát kondenzátor. Elektrické pole kondenzátoru je popsáno v literatuře (Feynman, et al., 2001). Pro tento speciální případ je nutné definovat symetrickou úlohu dvou desek, mezi nimiž je umístěn válec. Poté jako řešení vezmeme pouze jeho jednu polovinu. Celý problém je popsán v disertační práci (Mikeš, 2011). Jak již bylo řečeno, zabýváme se problematikou vodivého válce v blízkosti desky, tedy kolektoru. Celé zařízení bylo v laboratorní podobě vytvořeno na Technické Univerzitě v Liberci a nyní se prodává pod značkou Nanospider. Pro fyzikální řešení problému je nutné určit dvě paralelní rovnoběžné desky, které jsou od sebe vzdáleny $2h$.

Mezi rovnoběžnými deskami je umístěn ideálně vodivý drát, střed drátu je vzdálen h od každé z desek. Celé uspořádání je schematicky znázorněno na Obr. 17.



Obr. 17: Schematické zobrazení dvou rovnoběžných paralelních desek a vodivý válec s průměrem R . Vzdálenost mezi válcem a deskami je h , 1 – zdroj vysokého napětí. Převzato z (Mikeš, 2011).

Elektrostatický potenciál v blízkosti nabitého válce lze popsat pomocí Laplaceovy rovnice $\Delta\varphi=0$, která je dána vztahem (3.21)

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2\varphi}{\partial^2\theta} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial^2z} = 0 \quad (3.21)$$

Protože pro zjednodušení uvažujeme, že válec je nekonečný, můžeme z důvodu symetrie zanedbat poslední sčítanec a tedy položit $\frac{\partial^2\varphi}{\partial^2z}$ rovno nule.

Elektrický potenciál je konstantní na celém povrchu válce a je indukován vnějším elektrickým polem \vec{E} , proto vztah pro elektrickou intenzitu a potenciál můžeme zapsat jako

$$\varphi = konst \cdot \frac{\vec{E} \cdot \vec{r} \cdot \cos \theta}{r^2} \quad (3.22)$$

Pro místa s nulovým nábojem, můžeme zapsat Laplaceovu rovnici jako $\Delta\varphi = 0$. Tato podmínka nám zaručuje, že všude na povrchu vodivého válce je potenciál konstantní. Elektrický potenciál uvnitř vodivého válce je roven nule. Celková intenzita elektrického pole je rovna součtu všech intenzit, tedy intenzity vodivého válce a intenzity okolí.

Jak je odvozeno v disertační práci (Mikeš, 2011), celková intenzita elektrického pole na povrchu ideálního vodivého válce pak může být definována vztahem

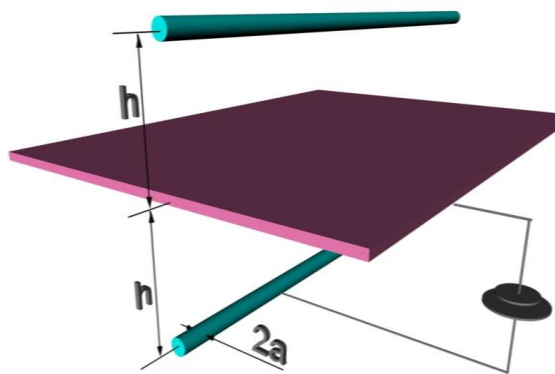
$$\vec{E}_{celk} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}\bigg|_{r=R} = -\frac{\partial}{\partial r} \cdot \left[-\vec{E} \cdot \vec{r} \cdot \cos \theta \left(1 - \frac{R^2}{r^2} \right) \right] \bigg|_{r=R} = 2\vec{E} \cdot \cos \theta \quad (3.23)$$

Vztah 3.23 hraje zásadní roli v teoretickém vysvětlení a fyzikálním popisu bez jehlového elektrického zvlákňování pro intenzitu na povrchu rotačního válce a technologie nazývané Nanospider. Tato fyzikální teorie má velmi dobré potvrzení v experimentální činnosti a pozorování. Předpovídá nezávislost intenzity na poloměru použitého válečku. V praxi se využívá situace, kdy váleček je z jedné poloviny ponořen do polymerního roztoku a vykonává rotační pohyb. To přesně odpovídá použití metody zrcadlení. Na povrchu válce, který je přivracen ke kolektoru a je pokryt polymerním roztokem, se tvoří Taylorovy kužely.

3.3 Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivého drátu/struktury

Dalším případem, který bude v této disertační práci popsán a také dnes již v praxi hojně využíván, je popis intenzity elektrického pole v blízkosti vodivého drátu. Vodivý drát je velice podobný příkladu vodivého válce, ale je zde rozdíl ve velikosti průměru. Pro vyřešení celé úlohy je nutné provést zjednodušení a použít metodu zrcadlových nábojů. Celá úloha bude tedy zjednodušena, kdy budeme uvažovat nabitou vodivou desku a dva vodivé dráty.

Dráty jsou vzdáleny od desky na vzdálenost h a průměr obou drátů je roven $2a$. Schematicky je úloha zobrazena na Obr. 18.



Obr. 18: Schematické zobrazení symetrické úlohy dvou vodivých drátů a vodivé desky, průměr drátu je $2a$, vzdálenost každého drátu od desky je h . Převzato z (Mikeš, 2011).

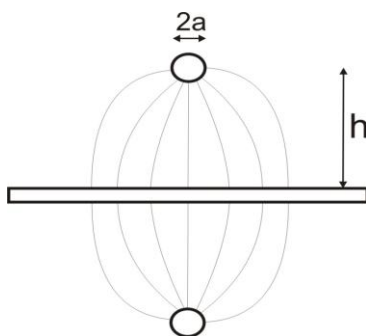
Elektrický potenciál na povrchu drátů je konstantní a můžeme ho definovat pomocí Gaussova zákona elektrostatiky (2.14). Intenzita elektrického pole na vzdálenosti R od osy drátu je definována jako

$$\vec{E} = \frac{\tau}{2\pi\epsilon_0 R} \quad (3.31)$$

kde τ je lineární hustota náboje a poté můžeme jednoduše určit integrací intenzity elektrický potenciál. Pro potenciál tedy dostaneme vztah

$$\varphi = -\frac{\tau}{2\pi\epsilon_0} \cdot \ln R \quad (3.32)$$

Využijeme předpokladu neomezené délky vodivého drátu a rovnoměrného rozložení náboje podél drátu. Nyní se vraťme k umístění drátů, kdy každý leží symetricky umístěn na opačné straně vodivé desky. Oba dráty mají stejný průměr $2a$ a jsou od sebe vzdáleny $2h$. Předpokládáme, že vzdálenost drátu h od paralelní desky je mnohem větší než poloměr drátu $h \gg a$. Na vzdálenosti h mezi dráty, tedy přesně uprostřed je logicky $\varphi = 0$. Schematicky jsou vodivé dráty zobrazeny na Obr. 19.



Obr. 19: Schematické zobrazení v řezu dvou vodivých drátů a desky, h – vzdálenost drátu od desky, $2a$ – průměr vodivého drátu.

Rozdíl potenciálů odvodil ve své disertační práci (Mikeš, 2011) a definoval závislost intenzity elektrického pole na napětí a poloměru drátu vztahem (3.33)

$$\vec{E}(a) = \frac{U}{2 \ln\left(\frac{2h}{a}\right)} \cdot \frac{1}{a} \quad (3.33)$$

Vztah 3.33 definuje elektrickou intenzitu pro vodivý drát, nebo také válec s velmi malým průměrem. Intenzita mezi deskami deskového kondenzátoru je $\vec{E} = \frac{U}{h}$, kdy vzdálenost desek je h . Tento vztah také platí pro zařízení využívající pro zvlákňování strunový kolektor.

4. Rozložení elektrického pole v okolí kolektorů

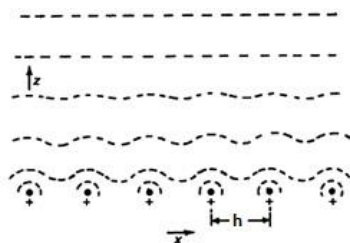
Následující kapitola se věnuje popisu elektrického pole a jeho chování v blízkosti speciálních kolektorů. Je nutné pochopit chování elektrického pole v blízkosti kolektoru, protože má velký vliv na samotné ukládání nanovláken a tvorbu struktury nanovlákných vrstev. Tato problematika je v literatuře velice málo popsána. Důvodem může být stále ukládání nanovláken na ploché vodivé kolektory (desky) nebo jiné podklady, které nejsou strukturované.

4.1 Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivých drátů

Máme soustavou vodivých drátů, které jsou nabity. Pro zjednodušení celého problému uvažujme, že dráty jsou ze stejného materiálu a o stejném průměru. Jednotlivé dráty jsou rovnoběžně uspořádány v rovině a jsou od sebe stejně vzdáleny. Posledním předpokladem je nekonečná délka drátů (Feynman, et al., 2001). Prozkoumáme-li elektrostatické pole ve velké vzdálenosti nad rovinou drátů, zjistíme, že jde o homogenní elektrostatické pole. Právě takové pole, jako kdyby byl náboj rozdělen rovnoměrně. Pokud se začneme přibližovat k rovině, kde je mřížka, začne se charakter pole odchylovat od homogenosti. Nyní je nutné určit, v jaké vzdálenosti od mřížky se začne objevovat nehomogenita, tedy výkyv od potenciálu lineárně závislému na vzdálenosti od roviny drátů. Na Obr. 20 jsou schematicky naznačeny

ekvipotenciální plochy v různých vzdálenostech z . Pokud se přibližujeme směrem k drátům, dochází k většímu výkyvu ekvipotenciálních ploch blíže k rovině drátů.

Důvodem je růst intenzity pole. Pokud se pohybujeme ve směru x , tedy rovnoběžně s rovinou mřížky, pozorujeme, jak pole periodicky kolísá.



Obr. 20: Ekvipotenciální plochy nad pravidelnou mřížkou nabitých drátů ležících v jedné rovině.

Pro nalezení intenzity v blízkosti nabitých drátů je nutné zkoumat průběh intenzity pole v x -ovém směru, kde elektrostatický potenciál bude popsán tak, jak je uvedeno v (Feynman, et al., 2001).

$$\varphi(x, z) = E_0 z + \sum_{n=1}^{\infty} F_n(z) \cos \frac{2\pi n x}{h} \quad (3.41)$$

Kde h je vzdálenost mezi jednotnými dráty, n udává konkrétní harmonickou komponentu elektrického potenciálu φ , poté $F_n(z)$ je hledaná funkce, závislá na proměnné z . Elektrický potenciál musí splňovat Laplaceovu podmínku $\Delta\varphi = 0$, kdy platí vztah

$$\frac{\partial^2 \varphi(x, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x, z)}{\partial z^2} = 0 \quad (3.42)$$

Substituce n -té Furierovy harmonické složky do Laplaceovy rovnice (3.42) dovoluje najít hledanou funkci jako vztah

$$F_n(z) = A_n \exp\left(-\frac{2\pi n z}{h}\right) \quad (3.43)$$

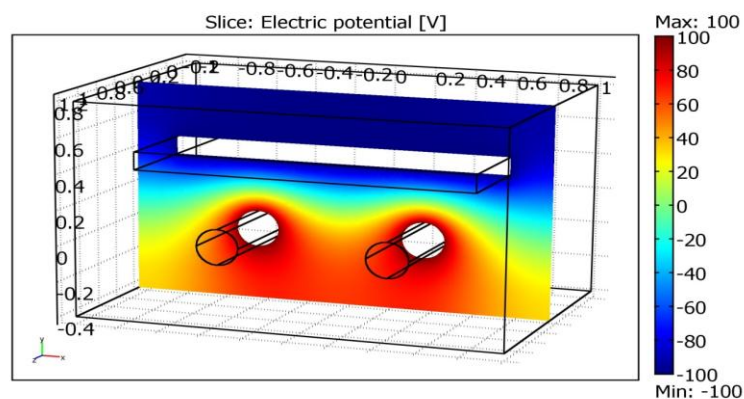
Harmonická Furierova komponenta n se exponenciálně snižuje se vzrůstem vzdálenosti ve směru z -ové osy.

Pokles je dán parametrem n , kdy nulový potenciál je vyjádřen jako komponenta ($n=0$). Pokud definujeme parametr ($n=1$), definujeme také soustavu drátů jako plochou desku, směrem od této desky bude docházet k poklesu potenciálu.

Je nutné najít vzdálenost, kdy pro ($n>1$), tj. soustavu drátů, bude docházet k nezanedbatelné nehomogenitě elektrického pole. Tato vzdálenost je rovna $h/(2\pi)$. Pokud vzdálenost od soustavy rovnoběžných drátů bude větší než vzdálenost mezi nimi, elektrostatické pole bude homogenní. Nyní je nutné najít maxima pro x-ovou složku funkce z rovnic (3.41) a (3.43) nalezená funkce je definovaná vztahem

$$E_{1,x}(x,z) = A_1 \frac{2\pi}{h} \exp\left(-\frac{2\pi z}{h}\right) \sin \frac{2\pi x}{h} \quad (3.44)$$

Funkce je periodicky se opakující, kdy hodnoty extrému maxim a současně také minim jsou v bodech $x = \{h/4, 3h/4, 5h/4, 7h/4, \dots\}$. Pomocí extrémů funkce jsou určena místa pro maximální intenzitu pole při konstantní hodnotě $z = h/(2\pi)$ a pokud dosadíme určené hodnoty maxim pro x-ovou složku, dostaneme také její z-tovou komponentu. Pro určení hodnot intenzity tedy použijeme $x = h/4$ a příslušnou $z = h/(2\pi)$. Hodnota maxima je dána $x = 3h/4$ a $z = h/(2\pi)$, která je stejná jako u předchozího příkladu. Pomocí (3.44) jsou určena místa s maximální intenzitou elektrického pole. Pro přehlednost byl vytvořen třídimenzionální model v programu Comsol Multiphysic, pomocí kterého jsou barevně znázorněny ekvipotenciální plochy v blízkosti rovnoběžných drátů viz Obr. 21.



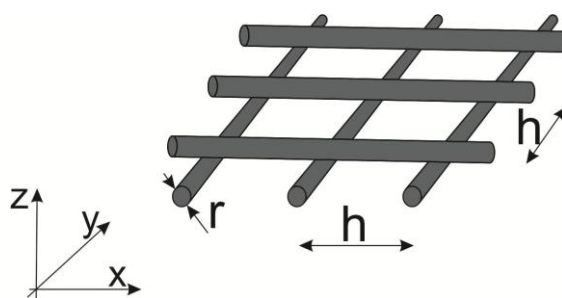
Obr. 21: Vytvořený model vodivých rovnoběžných drátů v programu Comsol Multiphysic.

4.2 Rozložení elektrického pole v blízkosti vodivé mřížky

Máme podobnou úlohu jako v kapitole 3.4, ale v tomto případě uvažujeme soustavu vodivých drátů, která je tvořena ze dvou navzájem kolmých soustav. Každá soustava je tvořená rovnoběžnými ekvidistantními dráty. Tato úloha je složitější než předchozí úloha, protože soustavy drátů vytvářejí mříž, jejíž elektrické vlastnosti se mění ve všech třech osách prostoru. Dříve, pokud jsme uvažovali soustavu tvořenou pouze z rovnoběžných vodivých drátů, bylo možné zanedbat y -ovou složku. Tato složka intenzity elektrického pole se podél drátů neměnila a byla tedy považována za konstantní. V této úloze je tedy nutné vyšetřit maxima pro hledané funkce v blízkosti soustavy drátů.

Tomuto problému se ve svém článku věnovali (Read, et al., 1999), kde studovali chování elektrického potenciálu a prostup elektrického pole přes mřížové síť. Článek je rozdělen na chování elektrického potenciálu ve velké vzdálenosti od mříže a v blízkosti mříže. Tato kapitola bude zaměřena na chování v blízkosti mříže, protože jak již bylo dokázáno v kap. 3.4, ve větší vzdálenosti od mříže se elektrické pole stává homogenním a nedochází k silovému působení na ukládající se nanovlákná.

Nyní zavedeme souřadný systém, který poslouží k lepší orientaci v problému. Dráty jsou rovnoběžné s y -ovou složkou, průměry drátů jsou označeny r a jejich vzdálenost je h . Vzdálenost drátů je chápána na x -ové ose. Pokud se budeme pohybovat kolmo na dráty směrem do větší vzdálenosti, je toto chápáno ve smyslu osy z . Pro názornost jsou rozměry zobrazeny na Obr. 22.



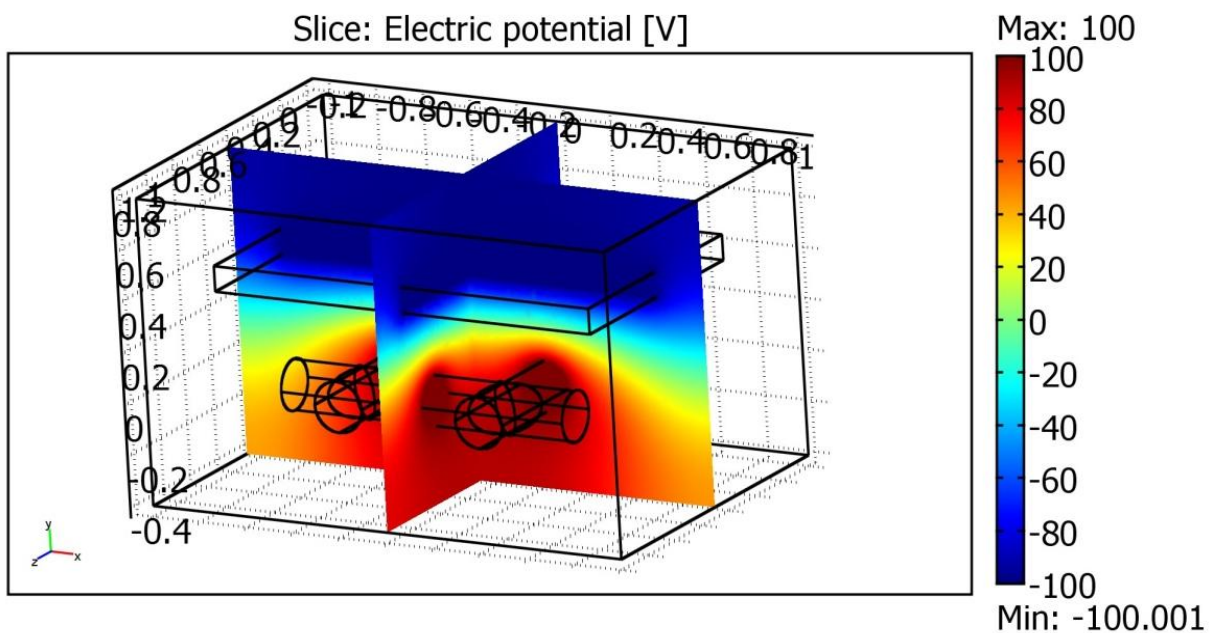
Obr. 22: Schematické znázornění mřížového modelu.

Přistoupíme k prozkoumání elektrického pole a elektrického potenciálu v malé vzdálenosti od soustavy paralelních drátů. Z fyzikálního hlediska je nutné stanovit tuto malou vzdálenost od soustavy drátů, je to tedy vzdálenost, kdy $|z| < r/2$ pro obecné popsání použijeme Laplaceovu podmínku (3.42).

Po dosažení všech koeficientů a určení všech složek potenciálu, tedy x , y a z , dostáváme následující vztah

$$E_{1,x}(x, y, z) = a_{10} \left(\frac{2\pi}{h} \right) \exp \left(-\frac{2\pi|z|}{h} \right) \left(\sin \left(\frac{2\pi x}{h} \right), \sin \left(\frac{2\pi y}{h} \right), \cos \left(\frac{2\pi x}{h} \right) + \cos \left(\frac{2\pi y}{h} \right) \right) \quad (3.51)$$

Tento vztah je velice podobný vztahu (3.44), rozdíl je v označování vzdálenosti mezi dráty, kdy nyní je označena jako s , další věcí je koeficient a_{10} . Tento koeficient přímo závisí na průměru drátů a jejich vzdálenosti. Podle poměru průměru a vzdálenosti autoři (Read, et al., 1999) odvodili koeficient a_{10} . Autoři ve svém článku uvádějí, že výsledky stanovení koeficientů jsou v dobré shodě. Vztahem (3.51) je určena intenzita elektrického pole pro jednotlivé složky v prostoru. Pro přehlednost byl vytvořen třídimenzionální mřížový model v programu Comsol Multiphysic, pomocí kterého jsou barevně znázorněny ekvipotenciální plochy v blízkosti soustavy rovnoběžných drátů, která je tvořena ze dvou navzájem kolmých soustav drátů viz Obr. 23.



Obr. 23: Vytvořený model mříže vodivých rovnoběžných drátů v programu Comsol Multiphysic.

5. Experimentální část

V této části budou uvedeny mnou navržené, realizované a testované speciální kolektory pro elektrostatické zvlákňování požadovaného podle typu vzniklé nanovláknenné vrstvy. Dalším hlediskem rozdělení kolektorů bude rozdělení podle procesu. Procesy můžeme rozdělit na statické a dynamické. Budou uvedeny hlavní typy speciálních kolektorů pro elektrostatické zvlákňování s doprovodnými snímky z elektronového mikroskopu, které interpretují dosažené uspořádání nanovláken v jednotlivých vrstvách. Speciální kolektory budou rozděleny podle způsobu ukládání nanovláknenné vrstvy do dvou hlavních skupin. Prvním způsobem je ukládání pouze pomocí elektrického pole, tj. pomocí statických kolektorů. Tedy pomocí elektrostatických sil (statické kolektory), které způsobují nerovnoměrné ukládání nanovláken (rozdílnou plošnou hmotnost) na ploše kolektoru, nebo také mohou tvořit orientované úseky nanovláknenné vrstvy. Druhý způsob je použití elektrostatických sil v kombinaci s rotačním pohybem, aby docházelo k lepší orientaci nanovláken.

5.1 Statické kolektory

Pojmem statické kolektory budu označovat části pro ukládání nanovláknenných materiálů, které nevykonávají během ukládání nanovláken žádný pohyb. Tyto kolektory jsou pevně přichyceny k rámu, který dovoluje nastavit požadovanou vzdálenost mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem. Tato vzdálenost je nutná pro správné ukládání nanovláken. Pokud bude vzdálenost velmi malá, nedojde k odstranění rozpouštědla z vláken a vlákna budou na kolektor dopadat mokrá. Nanovláknenná vrstva bude převážně ve formě folie nebo slepených kusů polymerního roztoku. Pokud vzdálenost kolektoru bude naopak příliš velká, nanovláknena nebudou nucena ukládat se elektrickými silami na kolektor, ale bude docházet k ukládání nanovláken i mimo kolektor. Pokud se jedná o drahé polymery pro využití v medicíně, je nutné zajistit co neefektivnější výrobnost a tj. co nejmenší odlety nanovláken. V dalších kapitolách budou podrobně rozděleny a popsány mnou navržené speciální kolektory a uvedeny výsledky analýz nanovláknenných vrstev, které vznikly na těchto kolektorech.

5.1.1 Plošné statické kolektory

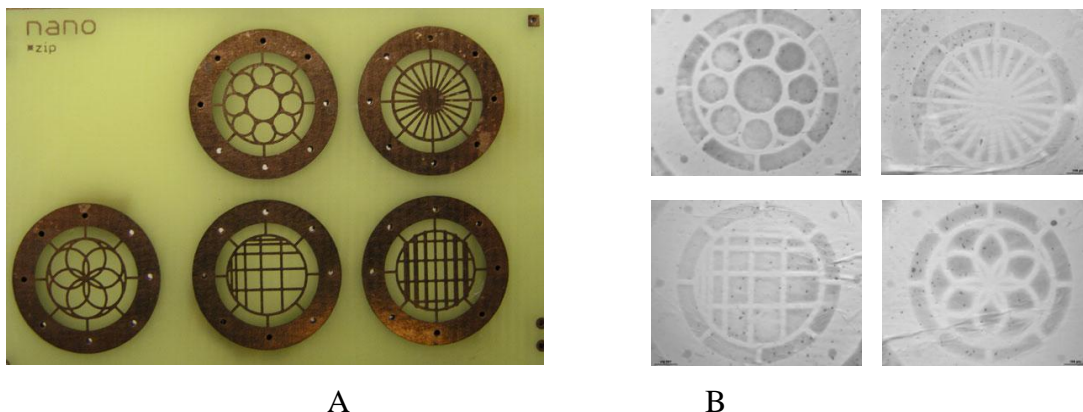
Název plošných statických kolektorů se odvíjí od jejich tvaru a od plošných spojů, které se za tímto účelem vyrábí. Kolektor je vytvořen z kuprexitové desky, na kterou se přenese předem definovaný vzor. Výroba plošného statického kolektoru probíhala následujícím způsobem. Z kuprexitové desky byla vystřižena pákovými nůžkami destička o rozměrech budoucího kolektoru a její ostré hrany sraženy jemným smirkovým papírem. Zdrsnění měděného povrchu bylo také provedeno smirkovým papírem. Dále bylo destičku potřeba ze strany mědi dokonale očistit a odmastit, nejlépe acetonem. Na zdrsněný a dokonale čistý měděný povrch byl přiložen výtisk budoucího vzoru tak, aby byla styčná plocha mezi mědí a vrstvou barviva z tiskárny. Okraje desky kuprexitu i papíru s výtiskem musí být velikostně shodné a nesmí docházet vůči sobě k pohybu. Následuje vyleptání obrazce, který byl na měděnou vrstvu přenesen. Konečná fáze výroby plošného spoje je vytvoření drátěné smyčky, kdy jeden konec drátu bude dlouhý, aby se za něj dal kdykoliv vytáhnout z leptací lázně, popřípadě zkontrolovat, jestli už je vyleptaný. Za delší konec drátu byl plošný spoj umístěn mědí dolů na hladinu chloridu železitého. Čím je leptací lázeň teplejší, tím je reakce rychlejší. Občas je nutné zkontrolovat, jestli už se barvivo nepodleptalo. Takto se dají vytvořit různé vzory, tedy vodivá a nevodivá místa na kolektoru. Pomocí těchto kolektorů byly prováděny experimenty, s jakou jemností rastru je možné vytvořit vzorovanou vrstvu nanovláken.

Struktura nanovláčenné vrstvy musí odpovídat struktuře speciálního plošného kolektoru. Na Obr. 24 je zobrazen kolektor, který má různou jemnost rastru (mřížky). Velikost speciálního kolektoru byla 80x60 mm. Při experimentální činnosti bylo dosaženo jemnosti 0,15 mm, kde ještě byla rozpoznatelná místa s vyšší plošnou hmotností nanovláčenné vrstvy. Jemnější strukturu mřížky nebylo možno dosáhnout, protože toto bylo limitováno samotným výrobním postupem plošných spojů.



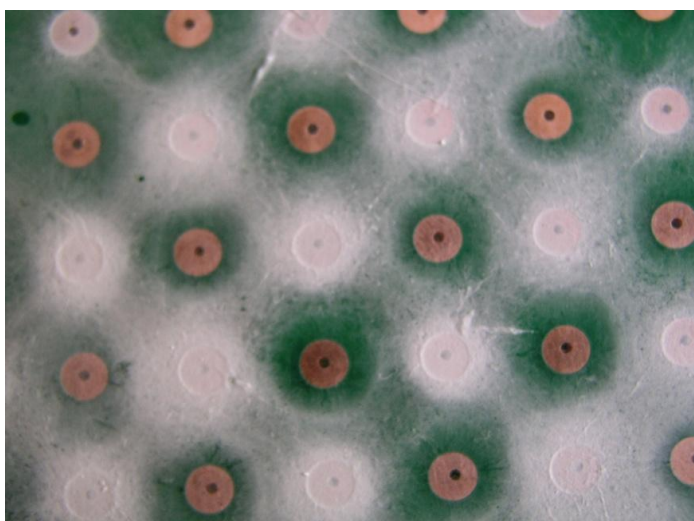
Obr. 24: Speciální kolektor 80x60 mm, plošný spoj skládající se z vodivé mřížky s různou jemností. Vzdálenosti mřížky se pohybují od 0,15 mm do 1,85 mm.

Určitou modifikací předchozího typu kolektoru bylo vytvoření složitějších vzorů, které nejsou typu vodivé mříže, ale kruhová vodivá místa. Rozměry kolektoru byla volena podobně jako u předchozího typu. Velikost kolektoru byla 50x32 mm, s průměry vodivých míst 13 mm.



Obr. 25: A – Speciální kolektor s kruhovými vodivými místy, velikost kolektoru byla 50 x 32 mm, s průměry vodivých míst 13 mm, B – snímky jednotlivých nanovláknenných vrstev vytvořených na kolektoru.

Dalším typem plošného spoje byla kuprexitová deska zelené barvy, na které byl vyleptán vzor kruhových míst, která se vzájemně nedotýkala. Velikost kolektoru byla 200 x 1 50 mm, na tomto byla měděná vodivá místa o průměru 5 mm a vzdáleností 10 mm mezi sebou. Propojení jednotlivých míst bylo vytvořeno jako šachovnice. Bylo možné nabíjet všechna místa stejným potenciálem nebo nabíjet jen určitá místa a ostatní uzemnit. Detail povrchu kolektoru, kdy na definovaná vodivá místa byl přiveden záporný potenciál a ostatní vodivá místa zůstala pouze uzemněna, je zobrazen na Obr. 26.

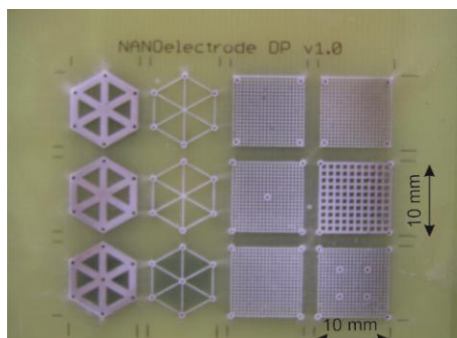


Obr. 26: Plošný spoj s šachovnicovým vzorem vodivých a nevodivých míst, průměr vodivých míst 5 mm a rozteč vodivých míst 10 mm.

Výsledkem tohoto experimentu je ukládání nanovláken přednostně na vodivá a záporně nabitá místa kolektoru. Po delší době procesu elektrického zvlákňování došlo k vytvoření nanovláken na celém povrchu kolektoru. Příčinou mohlo být snížení potenciálového rozdílu míst, která byla pokryta nanovláknem, a místy s uzemněním. Proto po čase docházelo k ukládání i na uzemněná místa a celý povrch kolektoru. Byla zde snadno rozpoznatelná vodivá místa, kde plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy byla větší v porovnání s plošnou hmotností nevodivých míst. Z Obr. 26 je také zřejmé, že docházelo k orientaci nanovláken na povrchu kolektoru mezi vodivými místy.

Další experimentální činností se pod mým vedením zabývala diplomantka (Martauzová, 2008). Diplomová práce měla za cíl návrh série vzorů nanovláknenné vrstvy pomocí plošných spojů. Zmíněné plošné spoje byly vyrobené TU v Liberci, Fakultou mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Ústavem informačních technologií a elektroniky, jako konzultant této diplomové práce byl autor.

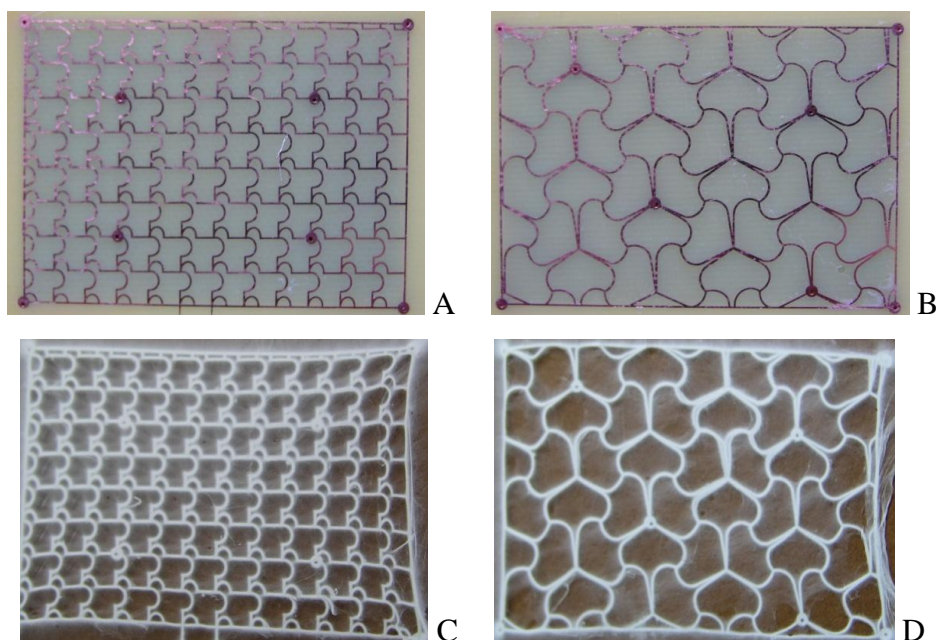
Vytvořený kolektor nazývaný NANOelektrode je na Obr. 27. Byly zde testovány různé tloušťky vodivých míst a čtvercové rastry.



Obr. 27: NANOelektrode v 1.0, plošný spoj a vytvořená mřížka pokrytá nanovláknennou vrstvou.

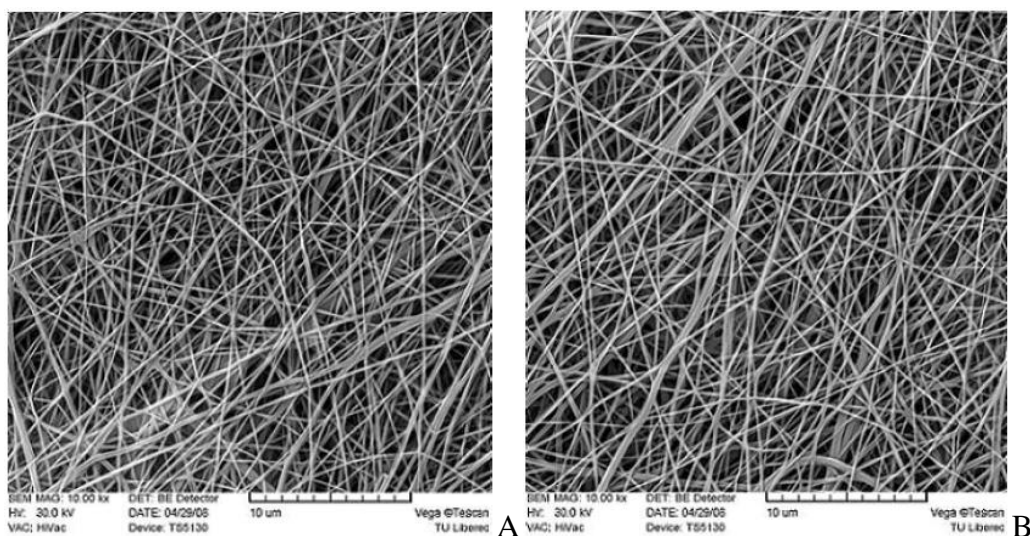
Mezi nejlepší výsledky s plošnými spoji a strukturovanými nanovláknennými vrstvami se řadí „krajkové“ vrstvy, které se skládají z nanovláknenných vrstev s různou plošnou hmotností, viz Obr. 28. Tyto nanovláknenné vrstvy byly vytvořeny z uspořádání jehla, kdy polymerní roztok byl dávkován přes chirurgickou jehlu. Vznikající nanovláknenná vrstva se ukládala na kuprexitovou desku, na které byl vytvořený vodivý spoj.

Kuprexitová deska byla uzemněná a nacházela se ve vzdálenosti 100 mm od jehly. Jako použitý polymer byl zvolen polyvinylalkohol (PVA) o koncentraci 12 wt%.



Obr. 28: Plošné spoje a vytvořené nanovláknenné vrstvy; A,B – kuprexitové destičky s vyleptaným vzorem o rozměrech 80 x 60 mm; C, D – vytvořené nanovláknenné vrstvy.

Vytvořené nanovláknenné vrstvy byly zkoumány na elektronovém mikroskopu, byla provedena analýza velikosti průměrů vláken. Pořízené snímky jsou na Obr. 29. Byly odebrány dva vzorky. První vzorek A byl z vodivého místa, tedy z místa s vyšší plošnou hustotou, a vzorek B byl z místa s nižší plošnou hustotou. Zvětšení obou vzorků je 10 000x. Analýza průměrů vláken provedená na 60 místech u vzorku A a B odhalila jemnosti nanovláken.



Obr. 29: Snímky z elektronového mikroskopu; A – nanovláknenná vrstva na vodivém místě, B – nanovláknenná vrstva mimo vodivé místo.

S použitým softwarem NIS Elements 3.0 pro vzorky A i B jsem dostal tyto výsledky, které jsou pro přehlednost srovnány v

Tab 1. Menší velikost průměrů vláken u vzorku A je možno vysvětlit větší elektrickou silou na vodivých místech a tím také vyšší stupeň vydloužení nanovláken na povrchu vodivého spoje. U obou vzorků jsou vlákna pod 200 nm, což znamená, že jsou velmi jemná. Nanovláknenné vrstvy neobsahovaly žádné defekty jako např. kuličky, stužky nebo jiné kusy nezvlákněného polymeru.

Tab 1: Naměřené průměry vláken pro vzorky A a B

Vzorek	A – vodivé místo	B – mimo vodivé místo
Průměr vláken (nm)	170,78	181,94
Směrodatná odchylka (nm)	45,05	61,81
Variační koeficient (%)	26,37	33,96
Minimální průměr	101	76
Maximální průměr	311	440

Dále byly prováděny experimenty pro orientaci nanovláken, pomocí vzorovaných plošných spojů. Vzor tvořily přerušované úseky vodivých míst, která byla od sebe různě vzdálena. Docházelo k přenosnému ukládání nanovláken na vodivá místa.

Při dostatečné vzdálenosti (blízkosti) vodivých míst se nanovláknena začala mezi vodivými místy orientovat. Tyto experimenty zde nejsou z důvodu objemu celé práce uvedeny, ale otevřely nové pole experimentální působnosti. Touto novou kapitolou jsou prostorové statické kolektory, které budou popsány v práci dále.

5.1.2 Prostorové statické kolektory

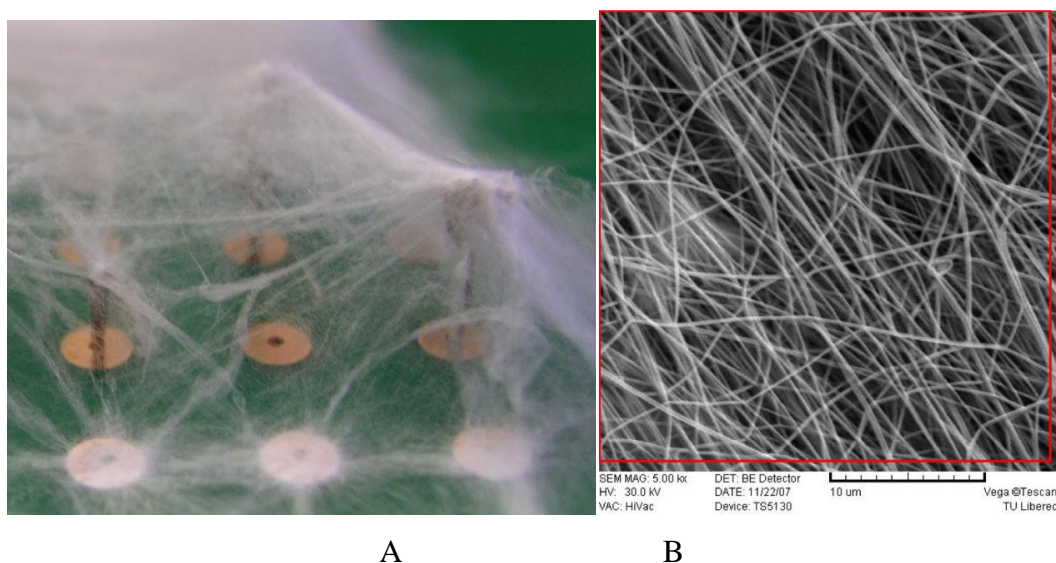
Pomocí plošných kolektorů je možné vlákna ukládat na předem definovaná místa a také řídit plošnou hmotnost vytvořených nanovláknenných vrstev. Dalším úkolem bylo vytvářet vrstvy, které budou mechanicky odolné. Pro tyto účely byly navrženy a zkonstruovány nové statické kolektory, které se od předchozích lišily povrchem. Povrch byl tvořen z vodivých kovových částí, které vystupují nad povrch základní nosné desky. Tato konstrukce byla zvolena především z důvodu dosažení vyšší intenzity elektrického pole na kovových výstupcích.

Jako základní materiály pro konstrukci těchto kolektorů byl zvolen plast a měděné hroty. Hlavním cílem těchto kolektorů bylo docílit snadného sejmutí vytvořené vrstvy z hrotů

kolektoru. U předchozích typů kolektorů byl problém sejmut vytvořenou vrstvu z povrchu kolektoru a to zejména vlivem silné adheze vláken a kolektoru.

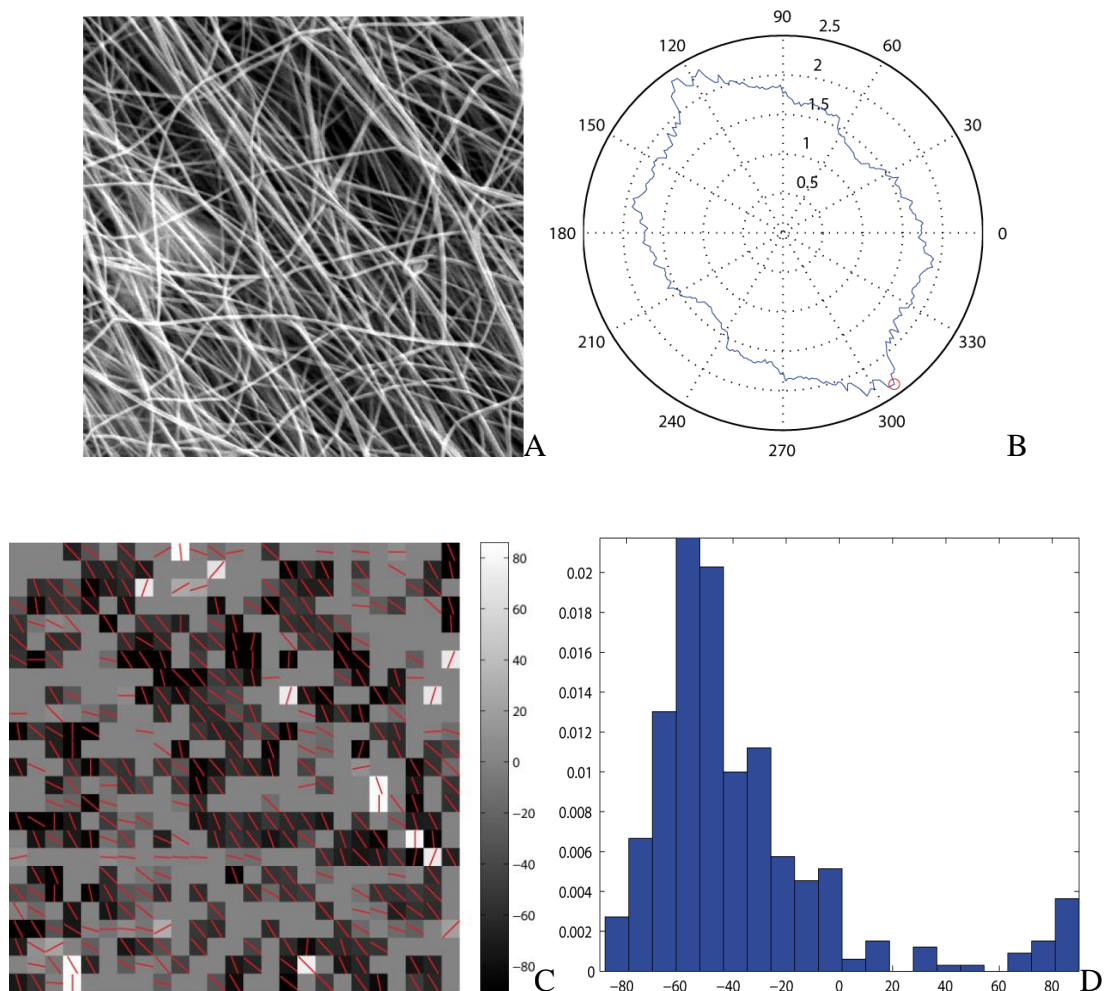
Mechanické vlastnosti tenkých vrstev často nedovolily sejmut vytvořenou vrstvu anebo při sejmutí docházelo k porušení nanovláknenné struktury. Na prostorových statických kolektorech se nanovláknna ukládala především na povrchu hrotů, kde byla styčná plocha zanedbatelná oproti celé ploše základní desky.

Nejprve bylo nutné navrhnout geometrii nového kolektoru. Již z předchozích experimentů bylo jasné, že pokud umístíme vodivé hroty na plochý statický kolektor, vlákna se budou ukládat přednostně na hroty, tedy na místa s větším elektrickým potenciálem. Na Obr. 30 je zobrazen plošný kolektor, který je vytvořen pomocí drátěných kartáčků. Tyto kartáčky jsou potaženy skrz kuprexitovou desku a vyčnívají cca 7 mm nad povrch desky. Při experimentu bylo zřejmé, že nanovláknna se ukládají na vrcholky kartáčků, kde dochází k částečné orientaci a až poté se ukládají na zbytek vodivých částí plošného kolektoru. Cílem tohoto experimentu bylo vytvoření trojrozměrné struktury nanovláknenné vrstvy.



Obr. 30: A – Upravený plošný kolektor s drátkovými kartáčky a vytvořenou nanovláknennou vrstvou na povrchu kartáčků, B – snímek vytvořené nanovláknenné vrstvy, kde je patrná částečná orientace vláken.

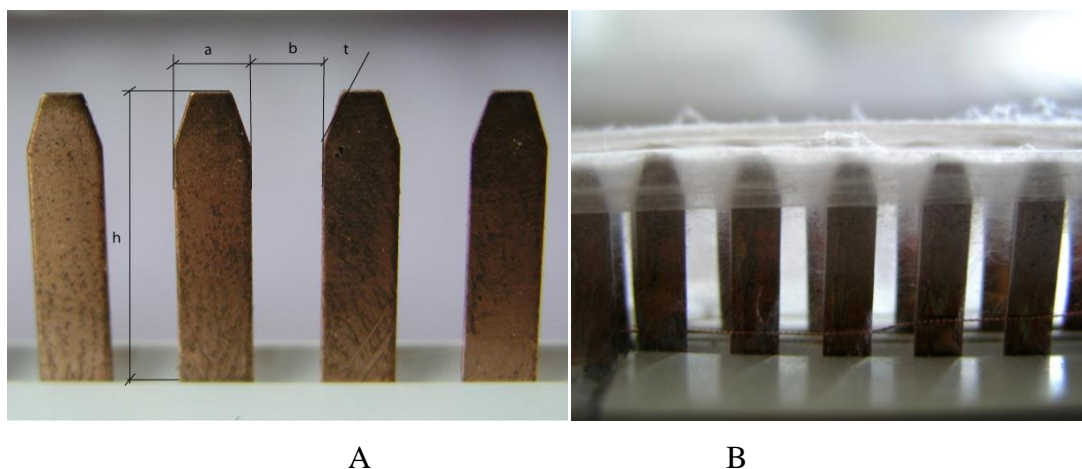
Analýza nanovláknenných vrstev je velice časově náročná, proto byl pro analýzu použit program vytvořený Marošem Tunákem. Hlavní výhodou programu byla rychlost vyhodnocení a získání všech výsledků v přehledné grafické formě. Z obrázku Obr. 31B je zřejmé, že dochází k preferenci jednoho směru vláken.



Obr. 31: Směrová analýza připravené nanovláknenné vrstvy, (A) oříznutý vstupní obraz, (B) polární diagram, (C) barevná mapa, (D) histogram distribuce směrů.

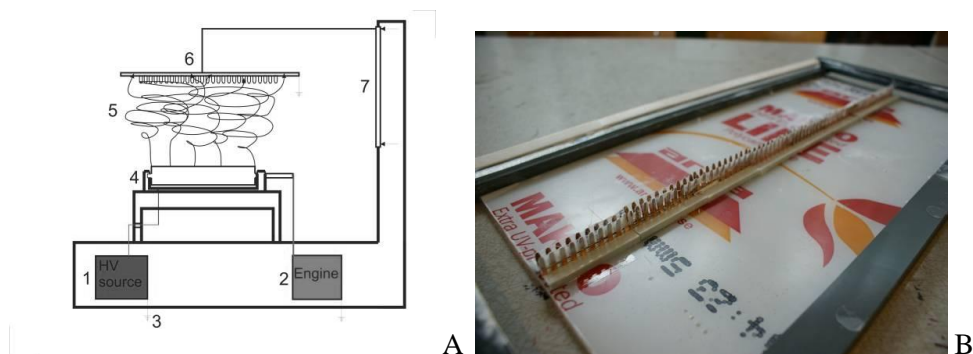
Po provedení experimentu bylo jasné kam dále směřovat výzkum a další experimentální činnost. Cílem bylo zejména vytvoření trojrozměrných vrstev a orientovaných struktur nanovláknenných vrstev. Požadavky na geometrii byly tedy následující. Rovnoměrně rozmístěné vodivé hroty, ze kterých bude možné snadno sejmout vytvořenou nanovláknennou vrstvu. Tyto hroty budou od sebe vzdáleny na přesnou vzdálenost, aby docházelo k vytvoření orientovaných úseků nanovláken.

Jako nejvhodnější se jevil speciální hřebenový kolektor, kde tvar vodivých lamel představoval písmeno „I“ viz Obr. 32.



Obr. 32: A – Speciální kolektor typu I, rozměry, $h = 11$ mm, $a = 3$ mm, $b = 3$ mm, $t = 45^\circ$, B – nanovláknenná vrstva, která je převážně uložena na vrcholcích kolektor typu I.

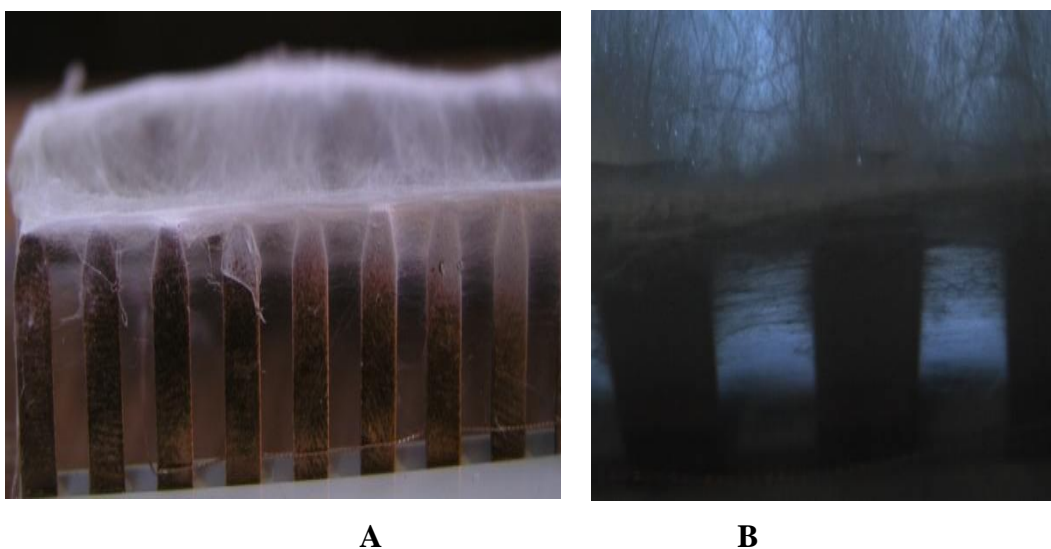
Pro experimenty byly zvoleny dva podélně uložené hřebeny vzdálené 5 mm, které se skládaly z několika menších hřebenů. Menší hřeben obsahoval 10 jednotlivých vodivých lamel. Celé dvě řady hřebenů byly připevněny na nevodivé desce a jednotlivé vodivé hroty byly propojeny vodivým měděným drátem o průměru 0,2 mm. Schema celého zapojení je zobrazeno na Obr. 33A, na Obr. 33B je zobrazena nevodivá deska, na které jsou umístěny dvě řady vodivých kovových hrotů. Hroty jsou vzájemně spojeny vodivým drátem. Celková délka dvojhřebenů byla 500 mm.



Obr. 33: A – Schematické zobrazení Nanospideru a hřebenového kolektoru 1-zdroj vysokého napětí, 2-motor pro pohon válečku, 3-uzemnění, 4-váleček brodící se v polymerním roztoku, 5-vznikající nanovláknna, 6-hřebenový kolektor, 7-rám pro nastavení vzdálenosti mezi válečkem a kolektorem. B – pohled na základní nevodivou desku, na které jsou připevněny dvě řady vodivých kovových hrotů.

Docházelo k orientaci nanovláken uložených na povrchu kolektorů. Na jednotlivých hřebenech vznikl orientovaný svazek vláken, který se deponoval po celé délce kolektoru Obr. 34A. Tento orientovaný svazek byl podroben makroskopické analýze Obr. 34B. V prostoru mezi hřebeny se vlákna ukládala paralelně.

Vznikala tedy soustava vláken složených ze dvou orientovaných svazků, které byly propojeny paralelní vrstvou o nižší plošné hmotnosti. Pohled pod mikroskopem potvrdil orientaci vláken mezi jednotlivými částmi kolektoru.

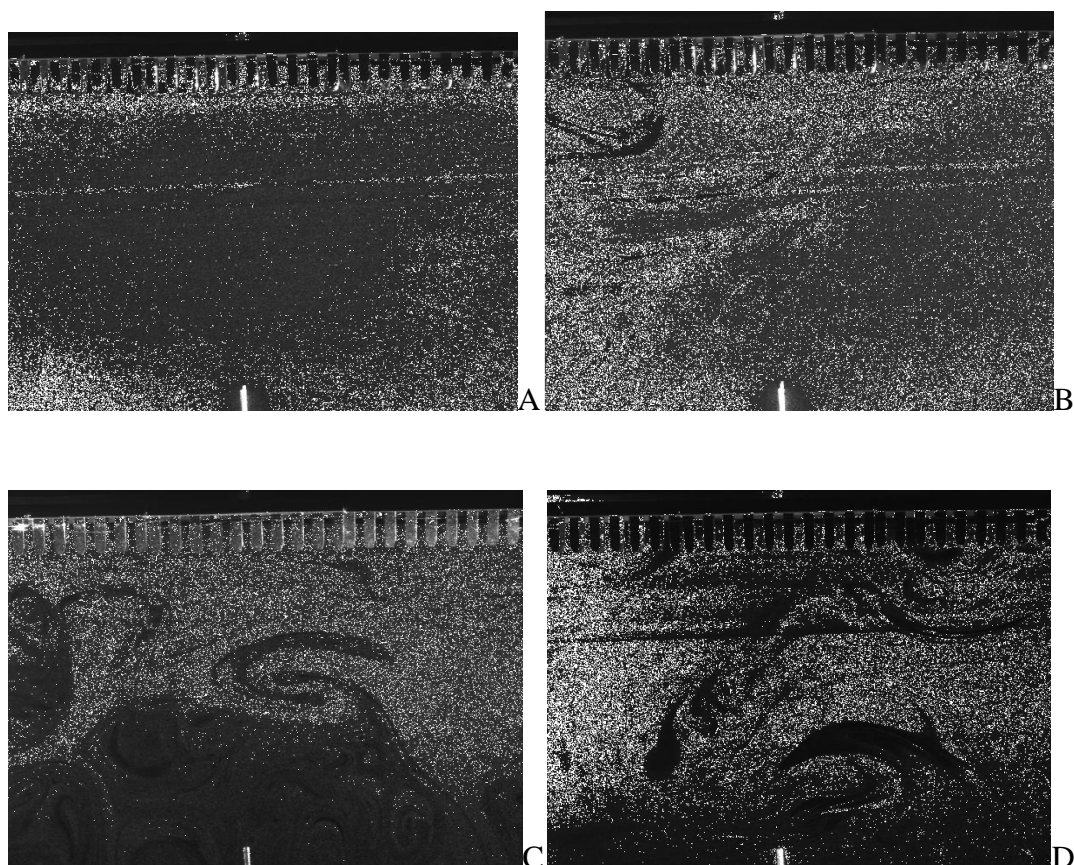


Obr. 34: A – Speciální kolektor typu I, orientovaný svazek nanovláken na speciálním kolektoru, B – makroskopický pohled na vytvořenou nanovláknennou vrstvu.

Pro tento speciální typ kolektoru byl proveden další experiment Obr. 35, který měl za cíl potvrdit teorii elektrického pole v blízkosti vodivých drátů kapitole (3.4). Hřebenový kolektor tvaru „I“ byl umístěn do skleněného boxu. Oproti kolektoru byl umístěn ocelový trn, který z důvodu objemu boxu nahradil zvlákňovací zařízení Nanospider. Skleněný box byl vyplněn vzduchovým médiem umělou mlhou. Tato byla připravena zařízením pro výrobu umělé mlhy a speciální kapalnou náplní Eurolite „C“. Nyní bylo na kovový trn a hřebenový kolektor přivedeno vysoké napětí z vysokonapěťových zdrojů opačných polarit. Celý proces se zaznamenával pomocí laserového anemometrického přístroje, aby bylo možné v čase definovat proudění umělé mlhy ve skleněném boxu. Pomocí pohybu a proudění mlhových částic mělo být potvrzeno a objasněno putování a ukládání nanovláken na kolektor. Celý anemometrický experiment je zachycen na čtyřech základních snímcích, které zachycují mlhové částice ve skleněném boxu.

Na prvním snímku A je zřejmé, že částice jsou v klidu. Elektrické pole je vypnuté a nepůsobí žádné vnější síly. Snímek B zachycuje proces těsně po zapnutí elektrického pole. Je zde zřejmý pohyb mlhových částí v levém horním rohu. Snímek C již zcela jasně zachycuje pohyb částic v oblasti kolem ocelového trnu. Na snímku D je možné pozorovat změny mlhových částic také v oblasti kolektoru.

Chování mlhových částic v blízkosti kolektoru potvrzovalo teoretické předpoklady, které jsou popsány v kapitole (3.4) Rozložení elektrického pole v blízkosti mřížky.

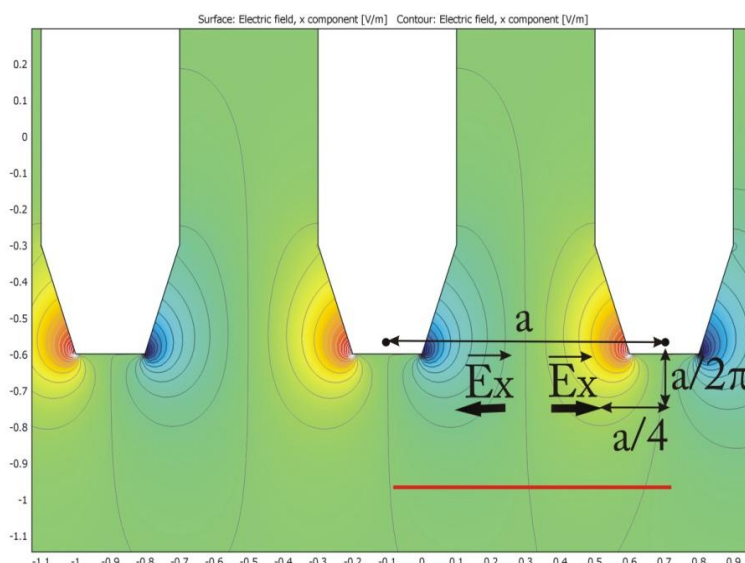


Obr. 35: Laserové anemometrické měření procesu elektrického zvlákňování. A – čas před zapnutím pole, B – čas 0 s, C – čas 5 s, D – čas 10 s.

Pro predikci chování elektrického pole v blízkosti kolektoru byl použit program ComsolMultiphysic 3.5 pro modelování elektrického pole. Nejprve bylo nutné změřit všechny rozměry speciálního kolektoru a tyto rozměry přesně zadat pro model v programu. Poté, co byla ustanovena geometrie kolektoru, bylo nutné zadat vnější podmínky. Tedy všechny materiálové konstanty a také vodivosti okolního prostředí. Pro tento model bylo jako okolní medium vybráno vakuum.

Dalším krokem bylo nastavení jemnosti sítě, tedy zadání velikosti okolních míst, pro které se budou počítat požadované hodnoty. Jemnost sítě byla nastavena maximální s ohledem na výkon počítače, na kterém byl výpočet prováděn. Simulace probíhala s 14 889 body sítě, které obsahovaly 720 vazebných bodů, jednotlivá místa sítě byla zvolena jako Lagrange – Quadratic.

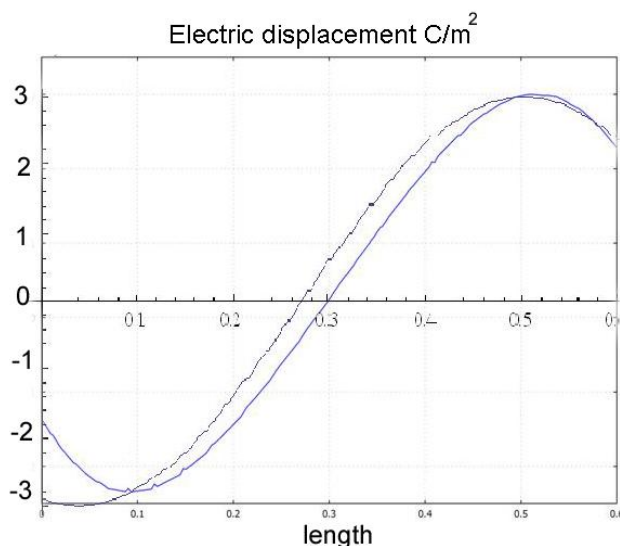
Porovnání teorie a matematické simulace pro nalezení rozložení pole v blízkosti speciálního kolektoru bylo zvoleno jako dvou dimenzionální. Toto bylo zvoleno tak, aby co nejvíce odpovídalo teoretickému základu z kapitoly (3.4). Stejně byly také zvoleny osy, tedy x-ová byla horizontálně a z-tová vertikálně. Bylo nutné nalézt průběh elektrického potenciálu pomocí Furierovy řady, která byla popsána v literatuře (Feynman, et al., 2001) a nalezení maxima pro různé vzdálenosti od kolektoru. Dalším cílem bylo přesné určení vzdálenosti, kde dochází ke změnám potenciálu. Matematický popis první harmonické x-ové komponenty a určení elektrické intenzity pro vzdálenosti byl již popsán v kapitole (3.4). Výsledek simulace je zobrazen na Obr. 36.



Obr. 36: Simulace v programu Comsol Multiphysic 3.5, určení maximálních hodnot pro intenzitu elektrického pole.

Grafické znázornění je pro x-ovou složku elektrické intenzity pole. Modré kontury jsou znázorněním kladných hodnot E_x elektrického pole E_x . Je zřejmé, kde dochází ke změnám intenzit elektrického působení a tedy silovému působení na ukládající se nanovlákná. Červená úsečka je pomocná úsečka ve vzdálenosti $a/2\pi$ od okraje lamel vytvořená simulačním programem. Na této úsečce byl určen grafický průběh elektrické intenzity.

Na Obr. 37 je černě vyznačen průběh elektrické intenzity mezi jednotlivými lamelami speciálního kolektoru. Modrý průběh je křivka vytvořená pomocí programu Matematika. Tato křivka znázorňuje průběh funkce pro elektrickou intenzitu.



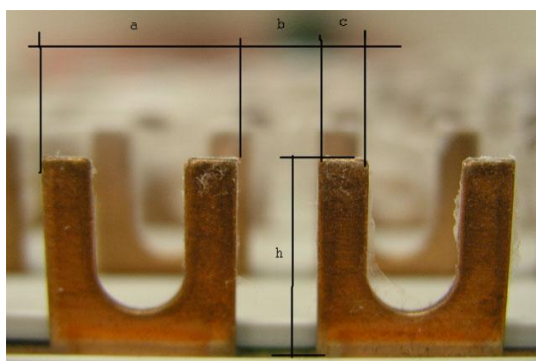
Obr. 37: Grafický průběh intenzity elektrického pole, přesněji její x-ové složky „podél červené úsečky“. Vytvoření křivky pomocí programu Comsol Multiphysics 3.5

Porovnání obou křivek poskytuje srovnání simulace a matematického modelu. Dochází k dobré shodě mezi simulací a matematickým modelem, lze tedy konstatovat dobrou vypovídající schopnost simulace i přes zanedbání vyšších harmonických komponent a některých okolních podmínek v simulaci.

Porovnání teorie a matematické simulace bylo provedeno v návaznosti na experimentální činnost. Mezi jednotlivými hroty speciálního kolektoru docházelo k velice dobré orientaci nanovláken. Cílem bylo zjistit, v jakých místech od kolektoru dochází k převaze elektrických sil a kdy dojde k vychýlení nanovláken k danému místu na kolektoru. Toto bylo matematicky popsáno a potvrzeno simulací. Výsledky simulace jsou na obrázcích Obr. 36, Obr. 37. Celý problém byl také přijat v impaktovaném časopise *Fibres & Textile in Eastern Europe* a nyní se čeká na jeho zveřejnění.

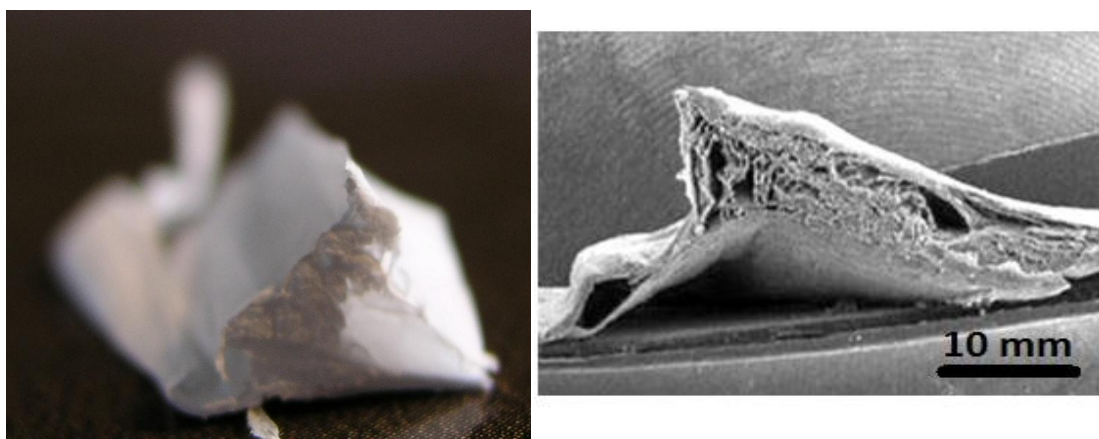
Podobným kolektorem, jako byl předchozí typ „I“, byl kolektor, který byl označen jako „U“. Označení je podle tvaru vodivých míst nebo lépe podle tvaru jeho strukturovaného povrchu. Povrch tvoří soustava vodivých lamel tvaru U, viz Obr. 38. Tyto hřebeny jsou vzájemně vodivě propojeny a uloženy v několika paralelních řadách.

Vlivem geometrického tvaru povrchu kolektoru dochází ovlivnění elektrického pole v jeho blízkosti a následnému řízenému ukládáním nanovláken.



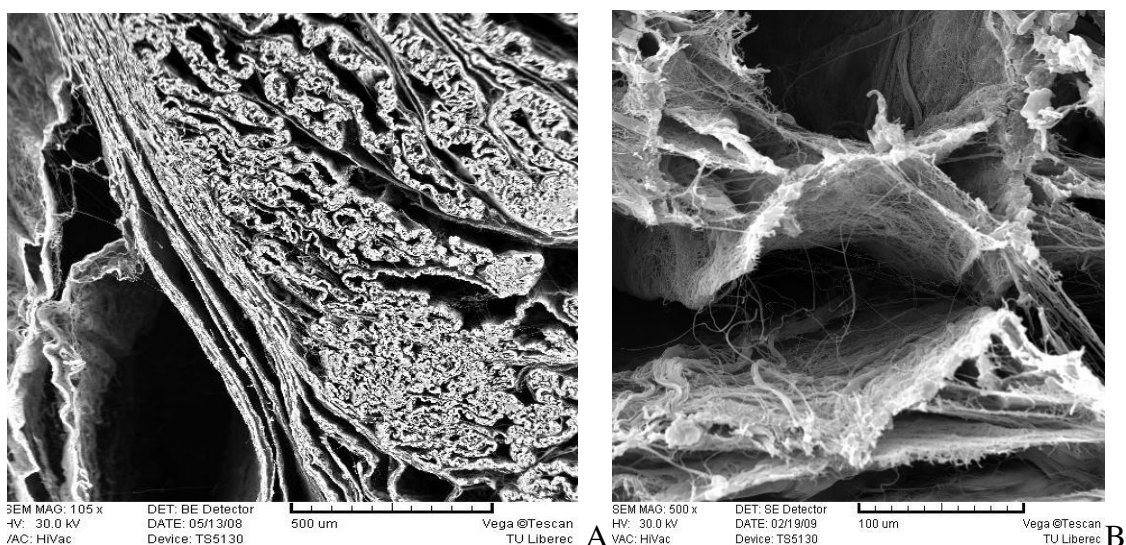
Obr. 38: Speciální kolektor typ U, $h = 12 \text{ mm}$, $a = 12 \text{ mm}$, $b = 5 \text{ mm}$, $c = 3 \text{ mm}$, dolní průměr $d = 6 \text{ mm}$

Nanovláknenná vrstva se ukládá primárně na povrch vodivých míst. Tedy pokrývala plochá místa lamel typu „U“. Po přibližně jedné minutě se nanovláknena začala ukládat i mezi lamelami, tedy na vzdálenosti odznačené b . Tato vzdálenost byla vhodná pro vytvoření orientované struktury nanovláken. Dalším důvodem byla vzdálenost, která byla 5 mm a tedy nejmenší vzdáleností mezi lamelami. Po vytvoření nanovláknenné vrstvy na vzdálenosti b se nanovláknena začala ukládat uvnitř lamely, kde vzdálenost byla 6 mm. Posledním místem, kde se vrstva ukládala, byla vzdálenost mezi jednotlivými hřebeny lamel. Tato vzdálenost 15 mm byla největší. Po 5 min ukládání vláken se pokryl celý povrch kolektoru tenkou pavučinou a nanovláknena se začala ukládat již na vytvořenou vrstvu nanovláken. Na povrchu kolektoru se vytvářely útvary, které mají 3D reliéf. Reliéf připomínal pohoří s vysokými příkrými vrcholky. Struktura je zobrazena na Obr. 39. Tvoří ji náhodně skládané nanovláknenné vrstvy, které vytvářejí velice pevné trojrozměrné celky.



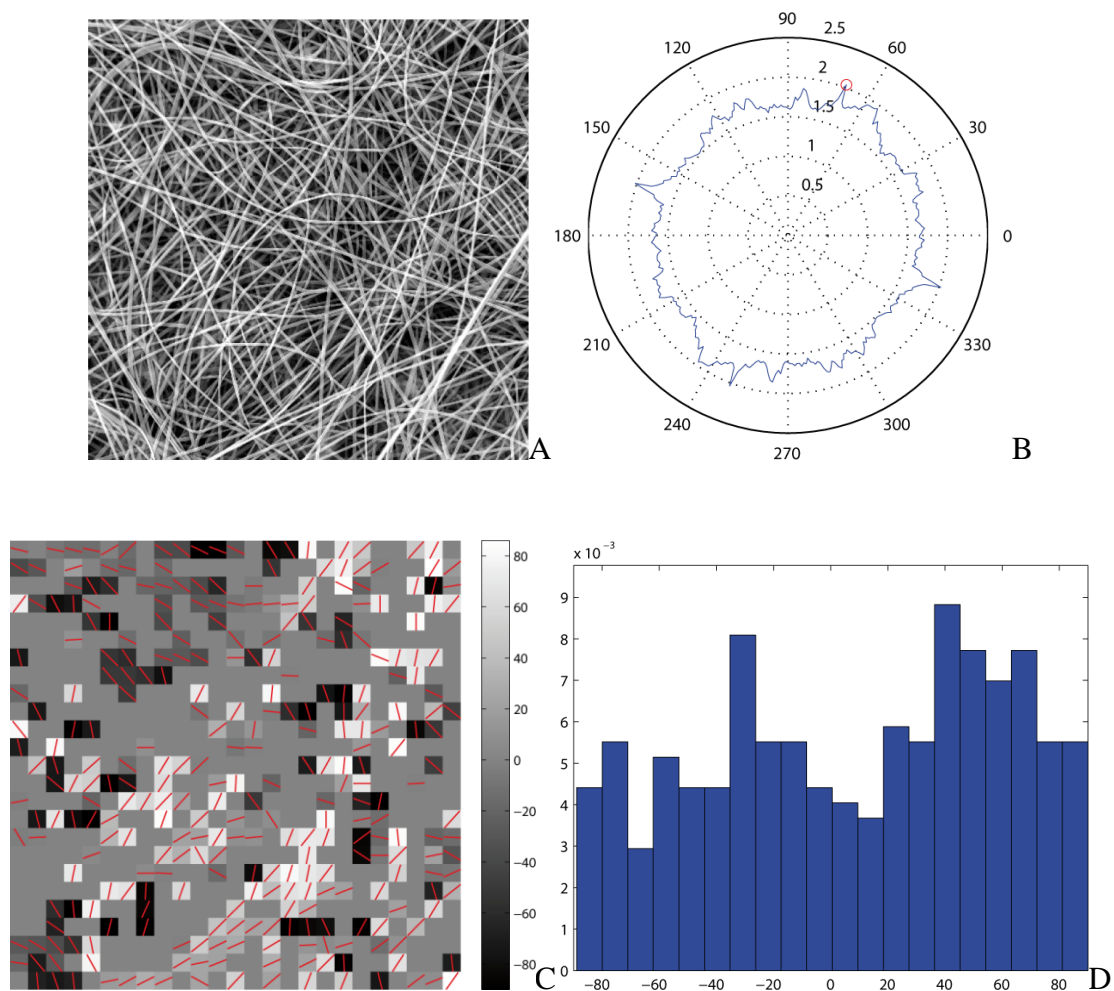
Obr. 39: Makrostruktura nanovláknenné vrstvy vytvořené na speciálním kolektoru typu U.

Při experimentech na speciálním kolektoru, kde vodivé části hřebenu byly do tvaru písmene U viz Obr. 38, byla vytvořena nanovláknenná vrstva, která měla velkou plošnou hmotnost. V porovnání s předchozími vrstvami měla velkou tloušťku. Při použití kolektoru ploché vodivé desky dosahuje nanovláknenná vrstva tloušťky zhruba 300 – 500 μm . Pokud použijeme tento kolektor typu U, tloušťka nanovláknenné vrstvy může dosáhnout až 15 mm. Při podrobení mikroskopické analýze na elektronovém mikroskopu (SEM) byla zjištěna struktura vrstvy, která připomínala strukturu lidské kosti Obr. 40. Proto jsou tyto vrstvy vhodné jako scaffoldy v biomedicině a pro kultivaci buněk. Výhodou je zejména velikosti mezivláknenných prostor, které se pohybují kolem 200 nm.



Obr. 40: A – Snímek z elektronového mikroskopu, kolmý řez objemné nanovláknenné vrstvy, použitý polymer polyvinylalkohol B – detail struktury uvnitř objemné nanovláknenné vrstvy.

Vytvořená nanovláknenná vrstva byla také podrobena analýze rozložení vláken v různých směrech. Pro všechny analýzy byl použit program vytvořeným Marošem Tunákem. Hlavní výhodou programu byla jednoduchost ovládání, rychlost vyhodnocení a získání všech výsledků v přehledné formě. Na Obr. 41 jsou přehledně seřazeny výsledky analýzy.



Obr. 41: Směrová analýza připravené nanovláknenné vrstvy, (A) oříznutý vstupní obraz, (B) polární diagram, (C) barevná mapa, (D) histogram distribuce směrů.

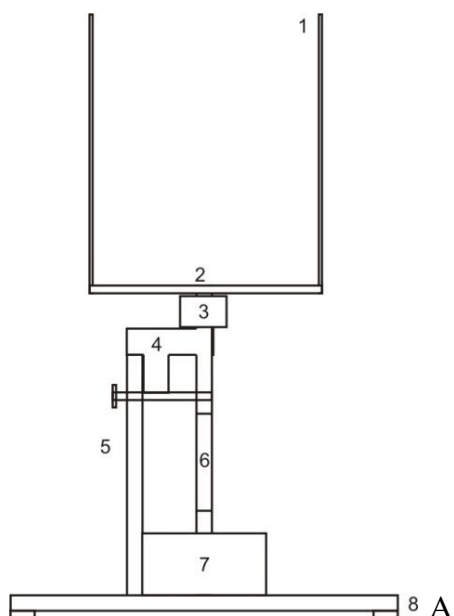
5.2 Pohyblivé kolektory

Další skupinou jsou kolektory, které vykonávají pohyb. Oproti předchozím kolektorům je zde využito pohybujících se vodivých míst pro lepší ukládání nanovláknenných vrstev. Rotační pohyb celého kolektoru také umožňuje dosažení rovnoměrné vrstvy na celém povrchu kolektoru. Poslední výhodou je možnost využití těchto kolektorů pro kontinuální výrobu nanovláken, což je poslední nutnou podmínkou pro využití v průmyslu.

5.2.1 Rotační čtyřramenný kolektor

Pro přípravu orientovaných nanovláknenných vrstev byl navrhnut a sestaven rotační čtyřramenný kolektor, za pomoci technika Pavla Pokorného. Toto zařízení obsahuje čtyři vodivé kovové lamely, které jsou umístěny na čtvercové desce. Lamely jsou do tvaru písmene L, kdy rozměry kratších stran jsou 130 mm a delších stran jsou 350 mm. Použitý materiál je ocelový plát o šířce 13 mm a tloušťce 2 mm. Pro zvýšení tuhosti lamel jsou tyto na vnitřní straně vyztuženy ocelovým drátem o průměru 1 mm. Vzdálenost jednotlivých lamel od sebe je možno regulovat v rozmezí od 220 mm do 300 mm. Regulace vzdálenosti je možná díky podložní desce, na které jsou předvrtány otvory pro šrouby o průměru 1 mm. Montážní otvory jsou pro každou lamelu 4 a jsou umístěny souměrně po 90° na podložní desce. Ve středu podložní desky je připraven otvor pro nasazení desky na rotační hřídel a válcovou objímku, která slouží pro zvýšení rotačního momentu. Připevnění desky na válcovou objímku je řešeno pomocí 4 šroubů o průměru 1 mm. Válcová objímka dosedá na statický rám, který slouží jako opora kolektoru a zároveň jako izolační prvek. Hřídel, která pohání rotační kolektor, je vytvořena ze tří částí, vrchní vodivá pro přívod potenciálu na kolektor. Střední část je vyrobena z nevodivého materiálu, aby nedocházelo k přenosu nežádoucího napětí do elektromotoru, a spodní část je kovová hřídel elektromotoru. Elektromotor je připevněn na desku, která zajišťuje celkovou stabilitu celého zařízení.

Celková výška kolektoru je 620 mm a největší šíře je 300 mm při maximálním ustavení vodivých kovových lamel. Použitý elektromotor je 12V stejnosměrného napětí (DC). Napájení tohoto je realizováno přes trafo o stejné hodnotě napětí. Schéma celého zařízení je zobrazeno na Obr. 42A, na Obr. 42B je zobrazeno celé zařízení.



B

Obr. 42: Rotační čtyřramenný kolektor, A – schematické zařízení – 1 vodivé kovové lamely, 2 podložní deska, 3 válcová objímka, 4 statický rám, 5 připojení vysokého napětí, 6 hřídel, 7 elektromotor 12V DC, 8 deska, B – fotografie zařízení rotačního čtyřramenného kolektoru.

Výhodou použitého kolektoru je možnost kombinace elektrických sil a rotačního pohybu. Elektrické síly působí na vznikající nanovlákná, která se dlouží a dochází k ukládání vláken mezi vodivé kovové lamely. Charakter elektrického pole mezi vodivými lamelami předurčuje uložení nanovláken na lamelách a mezi nimi. Uložení nanovláken na povrchu lamel je zcela nahodilé, ale nanovláknenná vrstva v prostoru mezi lamelami je vysoce orientovaná. K této orientaci vláken zejména přispívá zmíněné elektrické pole a také rotační pohyb kolektoru. Nanovlákná v nestabilní bičující oblasti jsou navíjena na rotační kolektor, kde vlákna jsou současně dodatečně dloužena mezi lamelami vlivem elektrického pole.

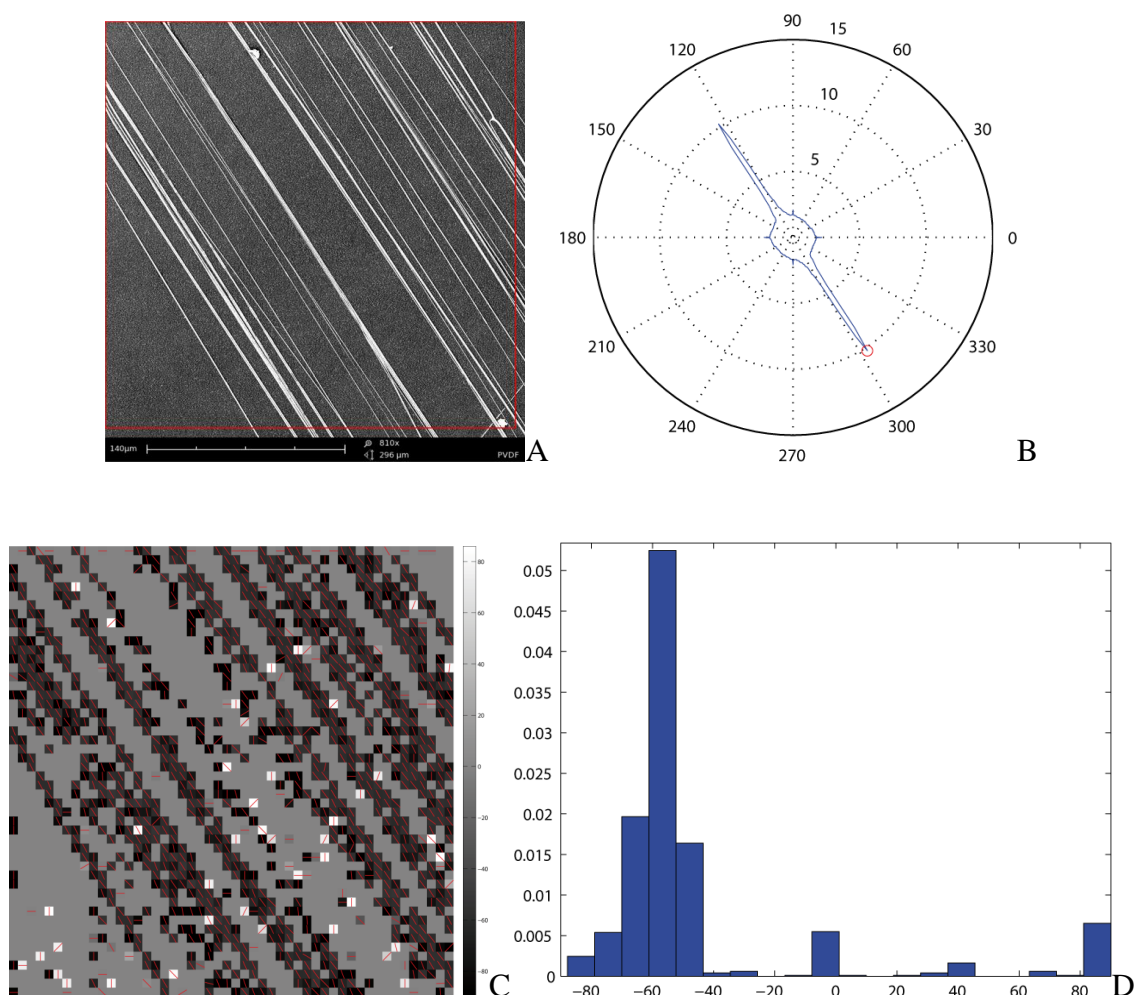
Dochází tedy k tvorbě vysoce orientované vrstvy nanovláken, která je zobrazena na Obr. 43.



Obr. 43: Orientovaná nanovláknenná vrstva uložená mezi lamelami.

Pomocí tohoto speciálního kolektoru je možné experimentálně připravovat nanovláknenné vrstvy s orientovanými vlákny. Vlákna jsou orientována převážně v jednom směru, preferenční směr je vždy mezi dvěma lamelami kolektoru. Kolektor se skládá celkem ze čtyř lamel a je možné současně vytvořit celkem čtyři orientované vrstvy v jednom experimentu. Konce lamel jsou ukončeny rádiusem o poloměru 6 mm. Důvodem je vytvoření oblého tvaru, který nemá ostré ukončení. Ostrá hrana je koncentrátor náboje a mohla by působit jako rušivý element a ovlivňovat depozici vláken. Tato současná technologie výroby zaručuje orientaci vláken s preferencí v jednom směru, až 99% viz Obr. 44. Výhodou může být použití vodivých polymerů a využití vytvořených vrstev jako senzory. Orientovaná nanovláknena budou následně upravena do nanovláknenných svazků. Toto zaručí lepší manipulaci s vytvořeným produktem a také možnost upnutí do požadovaného zařízení pro snímání signálu. Možností využití nanovláknenných svazků může být také jako mikro pipeta, kdy se nanovláknenný svazek dostane do kontaktu s kapalinou a pomocí kapilárních sil nabere přesné množství kapaliny.

Další možností využití vrstev může být v medicíně v oblastech biomedicíny a tkáňového inženýrství. Nanovláknna, která se nachází preferenčně uložena v jednom směru, jsou právě vhodná pro kultivaci buněk míchy.



Obr. 44: Směrová analýza připravené nanovláknenné vrstvy, (A) vstupní obraz, (B) polární diagram, (C) barevná mapa, (D) histogram distribuce směrů.

Pro dosažení stejných plošných hmotností vytvořených nanovláknenných vrstev je měřen čas. Po daném časovém úseku se celý proces ukončí. Následujícím krokem je sejmutí nanovláknenné vrstvy z kolektoru. Přesněji sejmutí orientovaných vláken mezi jednotlivými lamelami. Bylo potřeba vytvořit zařízení pro vhodnou manipulaci s orientovanou nanovláknennou hmotou. Zařízení pro sejmutí vrstvy je tvořené z měděného drátu o průměru 2 mm, který přesně geometricky odpovídá rozměrům mezi vodivými lamelami. Pomocí tohoto zařízení se nanovláknenná vrstva snímá z kolektoru a přenáší na dřevěný rámeček. Na

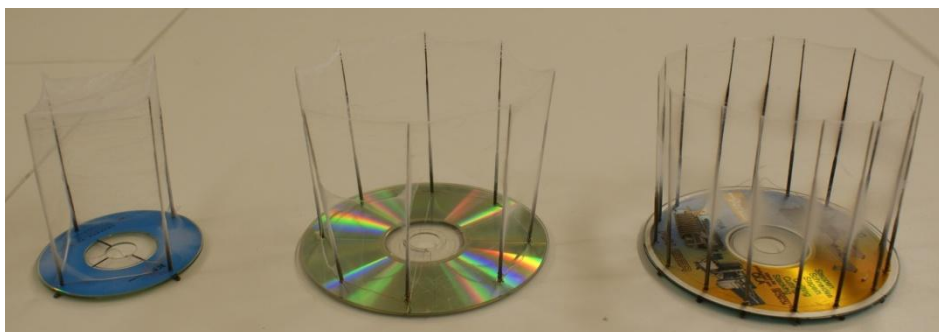
rámečku zůstává uložena pro další použití Obr. 45 a také je toto uložení výhodné pro další manipulaci.

Dřevěný rámeček má rozměry 100 x 150 mm. Nanovláknenná vrstva byla napnuta mezi kratšími protilehlými stranami obdélníkového rámečku. Po zajištění dobré fixace nanovláknenné vrstvy byla po stranách vrstva přichycena lepicí páskou.



Obr. 45: Dřevěný rámeček s nanovláknennou vrstvou.

Popsaný čtyřramenný rotační kolektor je finální verzí dříve používaných rotačních kolektorů, které byly vytvořeny z plastových compact disků – CD. Po obvodu těchto disků byly připevněny vpichovací jehly. Pro prvotní experimenty po obvodu disku bylo rovnoměrně rozmístěno 4, 8 a později také 16 vpichovacích jehel, Obr. 46. Rychlost otáčení disku byla pokaždé zvolena stejná. Toto bylo zaručeno měřením otáček laserovým měřičem. Jako zvlákňovací zařízení byla použita chirurgická jehla s roztokem 12wt% polyvinylalkoholu (PVA) a lineární dávkovací pumpa pro přesně řízené dávkování polymeru.

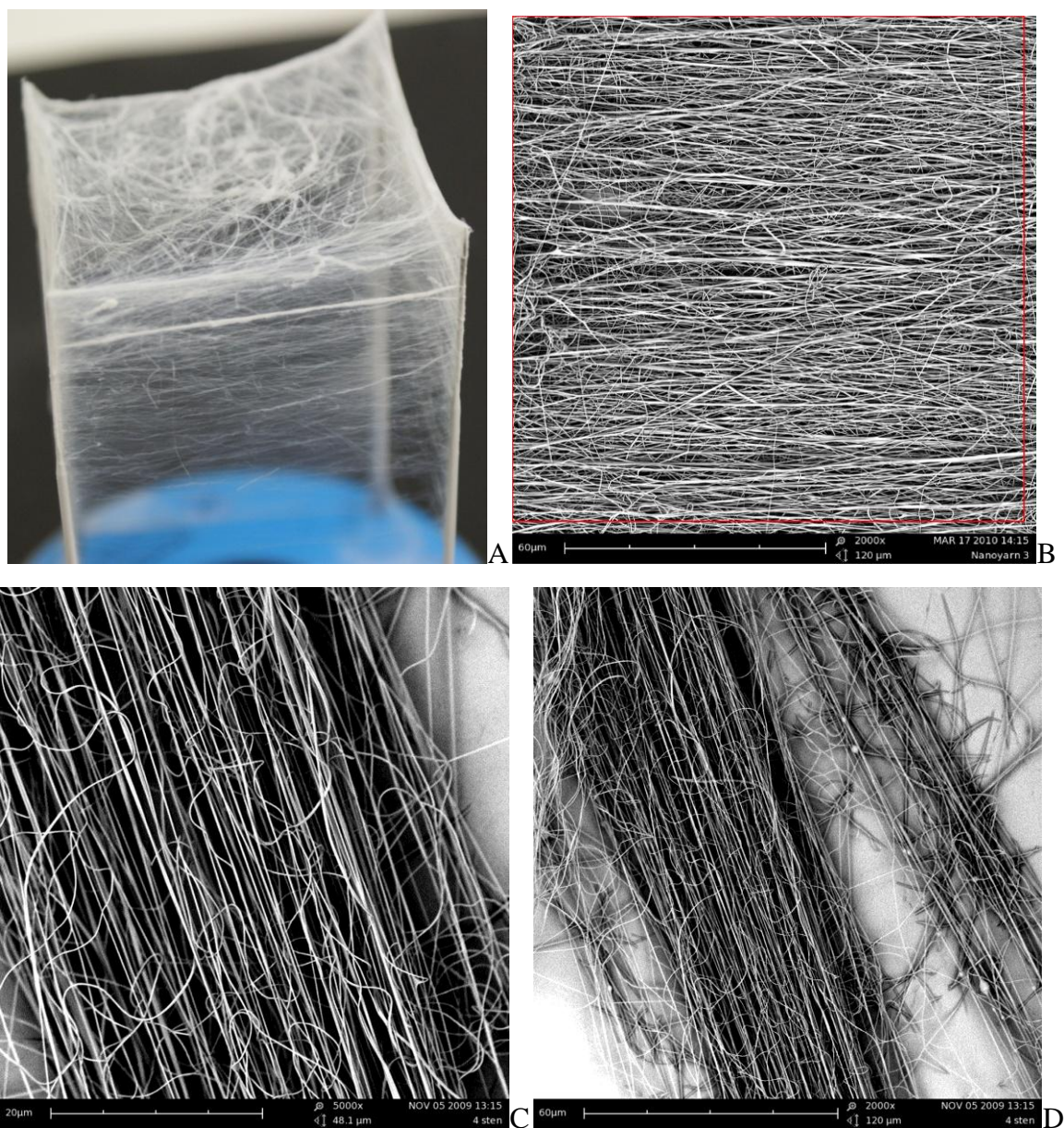


Obr. 46: Diskové rotační kolektory, po obvodu jsou umístěny vpichovací jehly 4, 8 a 16 kusů.

Princip ukládání byl podobný jako u předchozího statického kolektoru. Při použití diskových rotačních kolektorů s osmi a šestnácti vpichovacími jehlami docházelo k ukládání nanovláken mezi vpichovací jehly, ale také na jejich povrch. Horní prostor mezi vpichovacími jehlami zůstal bez pokrytí nanovlákennou hmotou. Při použití rotačního kolektoru se čtyřmi vpichovacími jehlami docházelo k ukládání také v horním prostoru mezi jehlami. Toto mohlo být způsobeno stejnou vzdáleností mezi jehlami a prostorem nad nimi. Tedy podobným působením elektrických sil na jednotlivá nanovlákná.

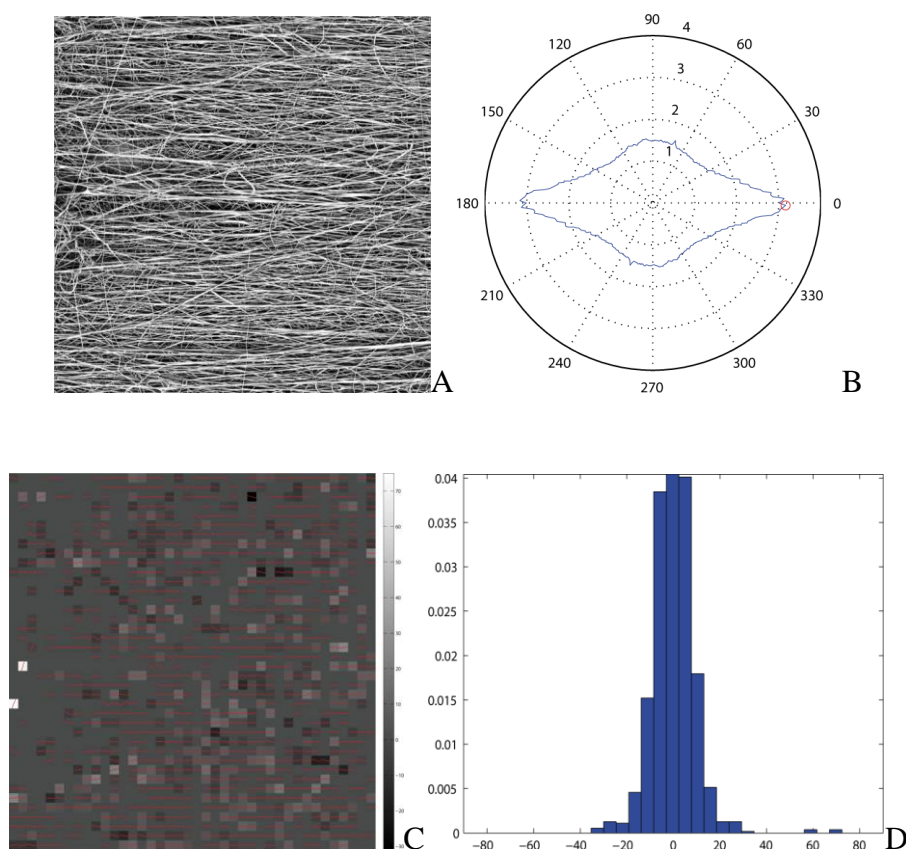
U kolektorů s více jehlami byly jehly blíže u sebe, a tedy elektrické síly byly výrazně vyšší mezi jednotlivými jehlami než na větší vzdálenosti v horním prostoru rotačního disku. Nanovlákná vrstva byla odebrána z míst mezi jehlami, tedy na boku speciálního kolektoru. Z mikroskopického snímku je zřejmé, že vlákna jsou velice dobře urovnaná do jednoho směru. Jako v předchozím případě preferenční směr orientace vláken byl ve směru mezi jehlami. Na vrcholu, tedy mezi jehlami již nedocházelo k preferenční orientaci, a to vlivem elektrostatického pole, které vykazovalo nehomogenitu.

Na Obr. 47A je detail rotačního kolektoru s vytvořenou nanovláknennou vrstvou. Na bocích kolektoru je zřejmá orientace nanovláken. Toto potvrzuje i SEM snímek Obr. 47B.



Obr. 47: A: Detail rotačního diskového kolektoru se čtyřmi hroty a Obr. 47: B: SEM snímek orientované nanovláknenné vrstvy. C – detailní snímek nanovláken z prostoru mezi vpichovacími jehlami, D – snímek orientace vláken sejmutých z diskového kolektoru se čtyřmi hroty.

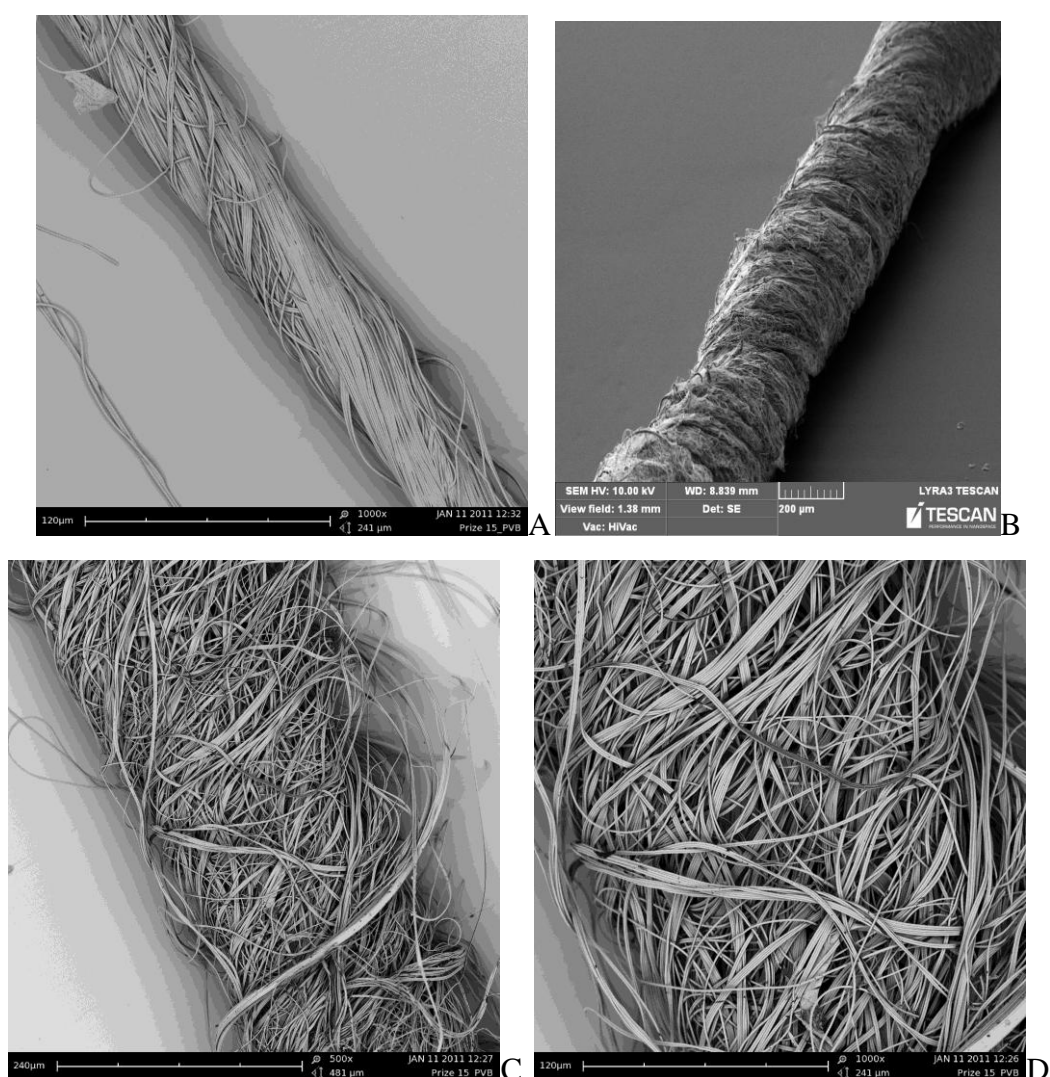
Snímek z elektronového mikroskopu byl současně podroben směrové analýze viz Obr. 48, aby byl potvrzen směr nanovláken nejen vizuálně, ale také měřením.



Obr. 48: Směrová analýza připravené nanovláknenné vrstvy, (A) oříznutý vstupní obraz, (B) polární diagram, (C) barevná mapa, (D) histogram distribuce směrů.

Orientované nanovláknenné vrstvy se používají k výrobě nanovláknenných pseudo přízí. Tento název je odvozen od textilních přízí, kdy dochází k zákrutu vláken. Princip výroby těchto nanovláknenných pseudo přízí je stejný. Pomocí speciálního kolektoru je připravena vrstva orientovaných nanovláken, která jsou vysoce orientována do jednoho preferenčního směru. Takto připravená nanovláknenná vrstva se pomocí dvou kartáčků sejme ze speciálního kolektoru. Kontrola vzdálenosti dvou kartáčků je zajištěna pomocí distančního rámu, ve kterém jsou snímací kartáčky umístěny. Poté, co je nanovláknenná vrstva sejmuta na snímací kartáčky, dochází k vytváření zákrutu. Každý kartáček je pomocí elektromotoru poháněn tak, aby docházelo k opačným směrům rotace a tedy vytváření zákrutu na nanovláknenné vrstvě.

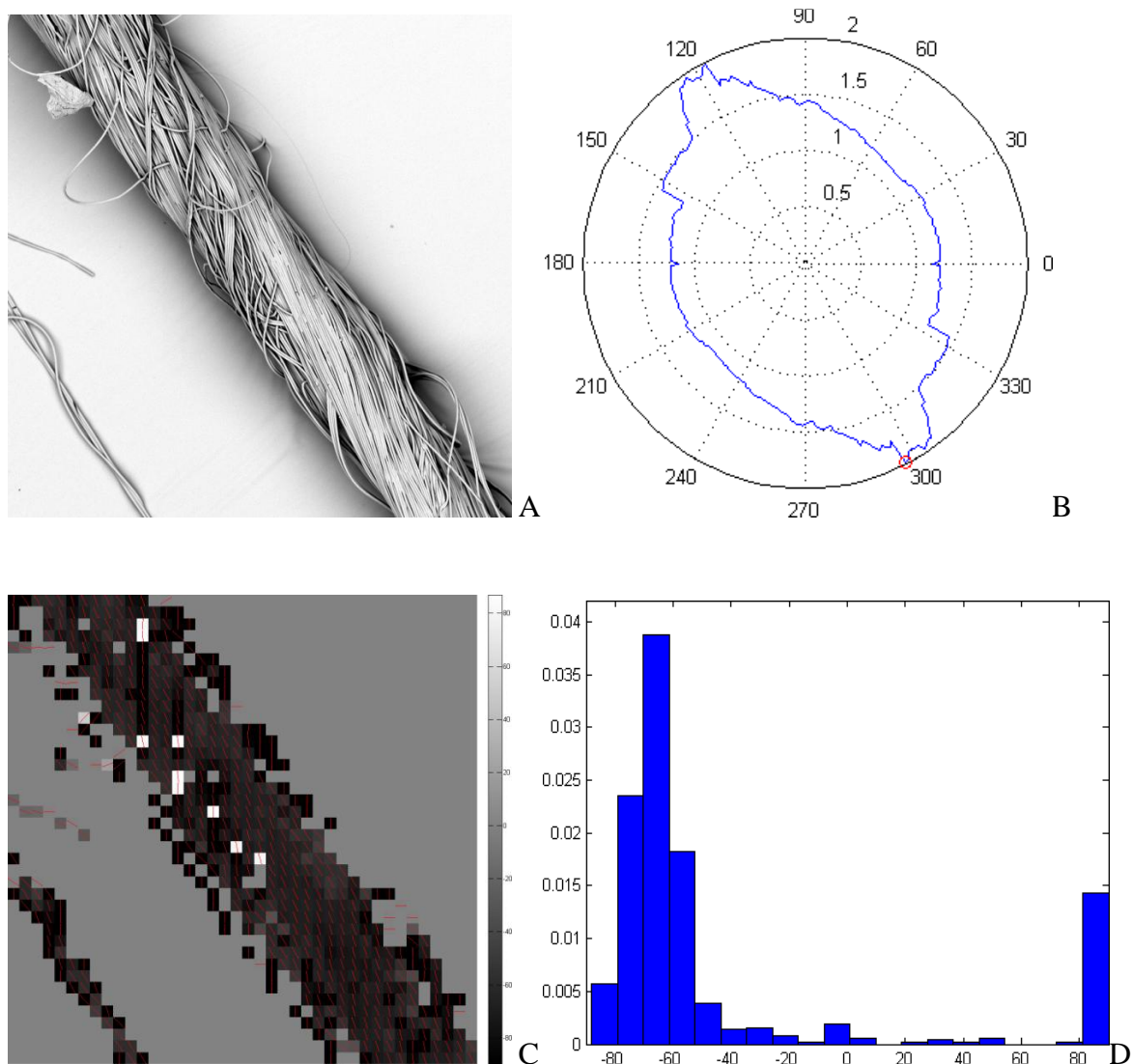
Pomocí tohoto technologického postupu dochází k vytváření nanovláknenných přízí, které jsou zobrazeny na Obr. 49. Mezi hlavní výhody nanovláknenných přízí patří jejich mechanická pevnost, která je výrazně vyšší než pevnost orientovaných vrstev. Vyšší pevnost je dosažena zákrutem orientovaných vrstev a tedy vytvořením pseudo příze. Tato vlastnost je výhodou při práci, kdy je možné příze různě tkát a vytvářet tkaniny z biodegradabilních přízí. Tyto tkaniny se dále mohou povrstvovat nanovláknny pro lepší adhezi buněk. Mezi další využití nanovláknenných přízí patří použití v biomedicině, kdy se vyrobený materiál nastříhá na požadované délkové úseky a může sloužit jako náhrada míchy. Tyto experimenty se provádějí na specializovaném pracovišti v Praze pod dohledem prof. Evy Sykové.



Obr. 49: A – nanovláknenná příze vytvořená z polyvinylbutyralu (PVB) s průměrem cca. 60 μm, B – nanovláknenná příze vytvořená z polykaprolaktonu (PCL) s průměrem cca. 200 μm, C – příze vytvořená z (PVB), D – detail povrchu příze z (PVB).

Nanovláknenné příze se připravují z orientovaných vláken a dodatečně je těmto svazkům udělen zákrut. Podle velikosti zákrutu je možné pozorovat změny vlastností na samotném povrchu přízi.

Počítačová analýza, která byla použita na orientované nanovláknenné vrstvy, byla také použita na zjištění preferenčního směru nanovláken v pseudo přízi. Program opět fungoval zcela bezchybně a datové výsledky jsou v dobré shodě s optickým vyhodnocením pořízených snímků. Dále byla prověřena velikost zákrutu, zda nedochází k porušení vláken na povrchu příze vlivem zákrutové síly.

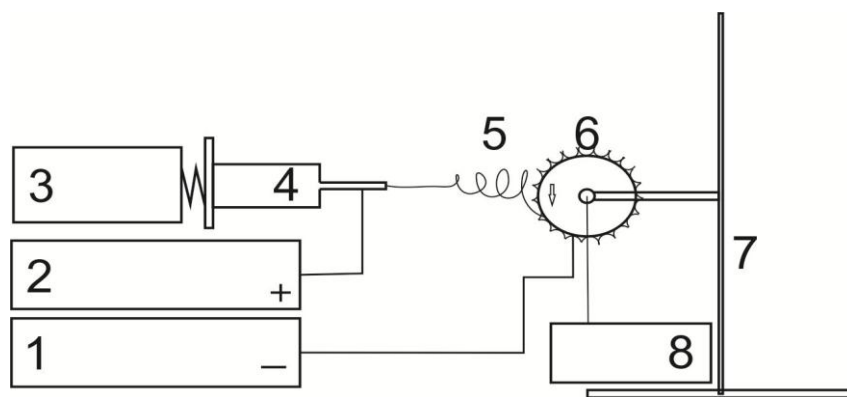


Obr. 50: Směrová analýza připravené pseudo příze, (A) oříznutý vstupní obraz, (B) polární diagram, (C) barevná mapa, (D) histogram distribuce směrů.

5.2.2 Rotační válec se strukturovaným povrchem

Z výsledků předchozích experimentů bylo patrné, že lze ovládat ukládání nanovláknenné vrstvy. Proto byl navržen a sestrojen kolektor pro kontinuální ukládání. Tvar kolektoru byl tvořen válcovým tvarem, na jehož povrchu byl vodivý kovový materiál. Tento povrch byl vytvořen z kovové pleteniny, která byla upevněna na povrchu válce. Čela válce nebyla pokryta kovovou pleteninou, protože bylo nutné upnout válec do držáku, pomocí kterého docházelo i k pohonu válce. Schematicky je zařízení zobrazeno na Obr. 51.

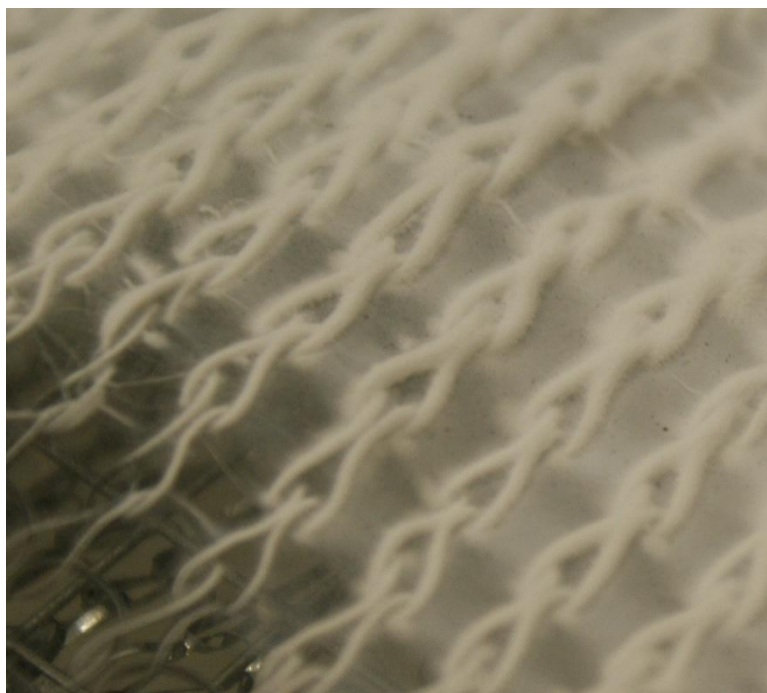
Celé zařízení bylo umístěno v klimatizované digestoři, aby bylo možné regulovat teplotu a vlhkost celého procesu. Dále byl při experimentu použit odťah a to z důvodu vysoké těkavosti použitých rozpouštědel a z toho možným zdravotním rizikům, která mohla vzniknout obsluze.



Obr. 51: Schematické zobrazení zapojení rotačního válce se strukturovaným povrchem, (1) kladný zdroj vysokého napětí, (2) záporný zdroj vysokého napětí, (3) dávkovací pumpa, (4) stříkačka s polymerním roztokem, (5) nanovláknna, (6) rotační válec se strukturovaným povrchem – kolektor, (7) držák pro uchycení válce a rám pro nastavení vzdálenosti, (8) pohon válce.

Na povrchu vodivého strukturovaného povrchu se začala při experimentu ukládat nanovláknenná vrstva, která věrně kopírovala povrch. Struktura vrstvy se podobala pletenině tvořené ze vzájemně rovnoběžných řetízků, které mezi sebou byly také propojeny nanovláknennou vrstvou. V místech řetízků byla nanovláknenná vrstva o větší plošné hmotnosti a byla tedy objemnější, než v místech mezi řetízky.

Detailní snímek připravené nanovláknenné vrstvy a vodivého povrchu kolektoru je na Obr. 52.



Obr. 52: Povrch válcového kolektoru a vytvořená nanovláknenná vrstva.

Po prvotních experimentech, kdy byla použita injekční stříkačka a roztok 16wt% polykaprolaktonu (PCL), byla výrobnost velice nízká a celý proces trval kolem 240 minut. Proto bylo nutné modifikovat celý technologický postup a zvýšit výrobnost celého procesu. Samotná modifikace se týkala výměny jehly a použití metody NanospiderTM. Dále v textu budu oddělovat pojem válec–kolektor tedy místo, kde byla ukládána nanovláknna a váleček–elektroda brodicí se v roztoku polymeru. Při použití hladkého válečku, který se brodil v 16wt% roztoku polymeru polykaprolaktonu (PCL), nedocházelo ke zvlákňování z celého jeho povrchu. Ke tvorbě Taylorových kuželů, a tedy k samotnému elektrickému zvlákňování, docházelo jen na jeho okrajových místech. Celý tento jev byl způsoben ostrou hranou na krajích válečku, kde došlo ke koncentraci elektrického náboje a větší elektrické intenzitě pole.

Použité válcové elektrody a porovnání jejich povrchů je možné vidět na Obr. 53. Z geometrie je patrný posun od hladkého povrchu k povrchu tvořeného hroty, až k modifikaci použitím drátů.



A



B

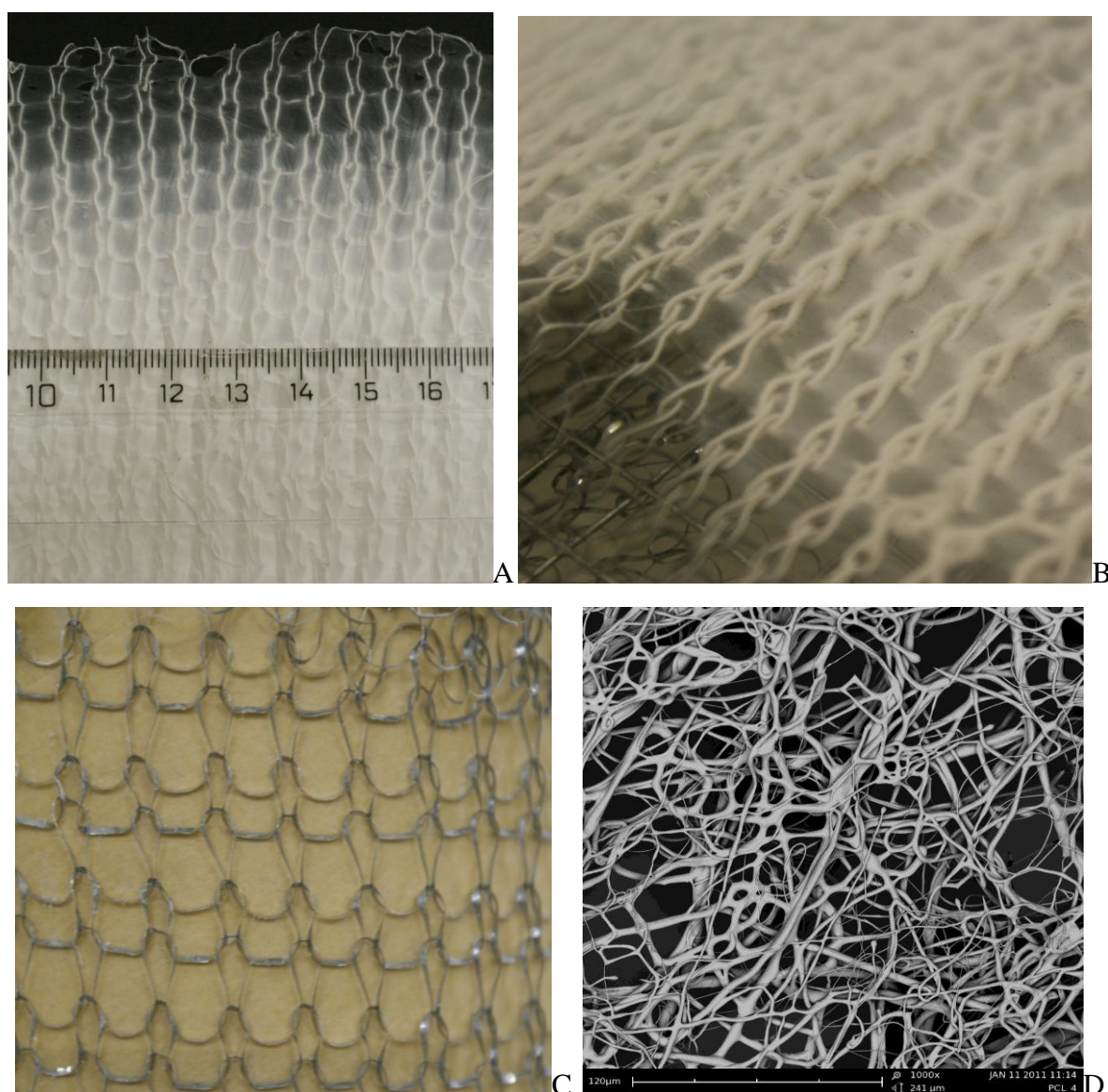


C

Obr. 53: Různé použité typy zvlákňovacích elektrod válečků A – hladký váleček, B – váleček s hroty, C – strunový váleček.

Bylo tedy nutné navrhnout modifikaci válečku tak, aby docházelo ke koncentraci náboje po celém povrchu a současně aby celý povrch válečku byl pokryt polymerním roztokem. Byl použit váleček, na jehož povrchu byly hroty. Tyto hroty působily jako koncentrátoři náboje a na nich docházelo k elektrickému zvlákňování. Poslední modifikací je použití strunového válečku. Tento váleček je tvořen soustavou rovnoběžných drátů, jejichž osy jsou rovnoběžné s osou rotace válečku. Počet jednotlivých drátů se pohyboval v rozmezí 4-6 drátů. Vlivem využití strunového válečku došlo ke zvýšení intenzity procesu elektrického zvlákňování. Efektivita a výrobnost celého procesu rapidně vzrostla. Hlavní předností bylo zkrácení času přípravy nanovláknenné vrstvy Obr. 54 z původních 240 minut na 20 minut. Také vlivem změny použitých zvlákňovacích elektrod bylo nutné zvýšit koncentraci roztoku z 16 wt% na 19 wt%. Zvýšením koncentrace se zvýšila viskozita roztoku a ten lépe ulpíval na strunách válečku a docházelo k lepšímu procesu elektrického zvlákňování.

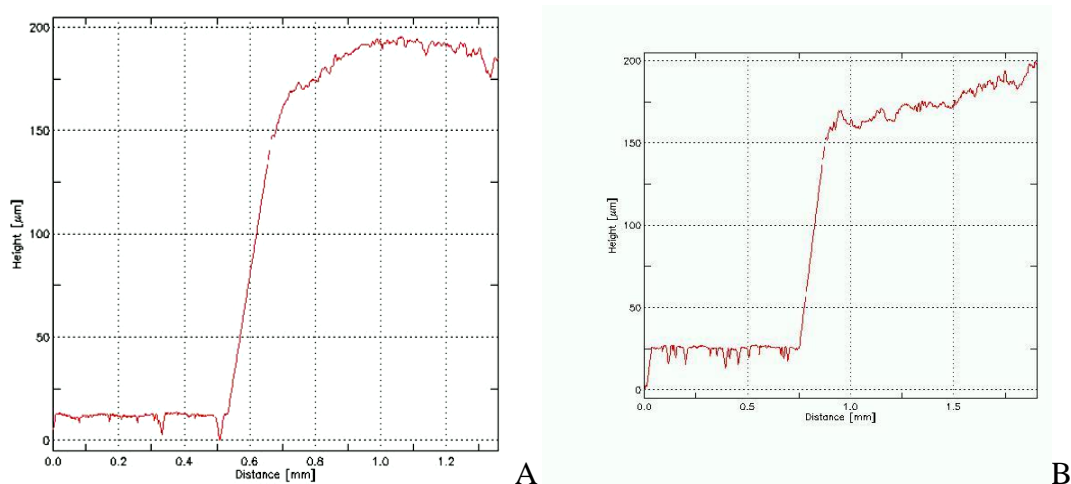
Cílem bylo vytvořit speciální nanovláknennou vrstvu podobnou pletenině, na které se budou moci kultivovat buňky. Toto je popsáno v kapitole (5.2.2) Tkáňové inženýrství. Výhodou takto připravených vrstev je strukturovaný povrch, tedy povrch, který tvoří nehomogenity. Toto je dáno různou plošnou hmotností v určitých místech nanovláknenné vrstvy. Právě takto vytvořené nerovnosti jsou ideální pro prvotní kultivaci buněk, kdy jednotlivé buňky mohou lépe osídlovat místa na povrchu nanovláken, pronikat do hloubky scaffoldu a poté dále proliferovat.



Obr. 54: A – Vytvořená nanovláknenná vrstva se vzorem řetízku, B – speciální kolektor s nanovláknennou vrstvou C – detail speciálního kolektoru, D – snímek nanovláknenné vrstvy pomocí elektronového mikroskopu.

Připravené nanovláknenné vrstvy měly v různých místech různou plošnou hmotnost, která se projevila, jak již bylo popsáno, strukturou povrchu. Bylo nutné definovat tloušťku takto vytvořené vrstvy. Jako nejvhodnější zařízení byl vybrán profilometr, který je umístěn na TU v katedře materiálů Fakulty strojní TU v Liberci. Tato katedra provedla měření tloušťky vrstev. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 55.

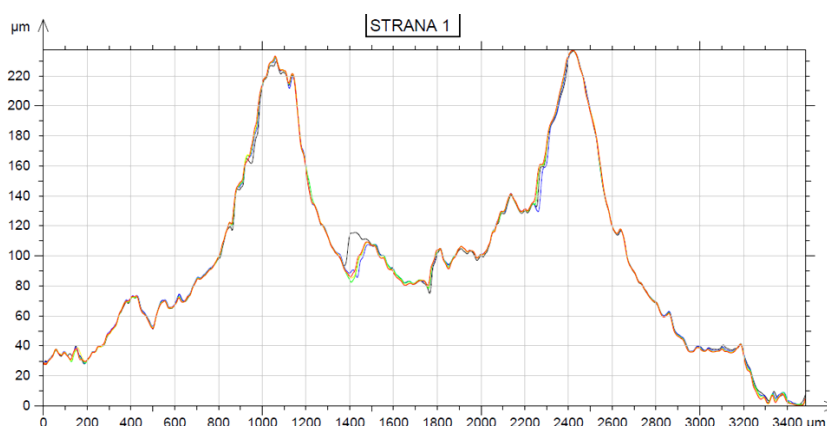
Měření byla provedena z lící i rubní strany nanovláknenného vzorku. Provedená měření dokazují změnu tloušťky nanovláken vrstvy, kdy místa s nižší plošnou hmotností mají tloušťku 25 μm a místa s vyšší plošnou hmotností dosahují hodnoty až 200 μm . Obě strany prokazují nárůst o cca 150 μm v místech řetízku (vyšší plošná hmotnost).



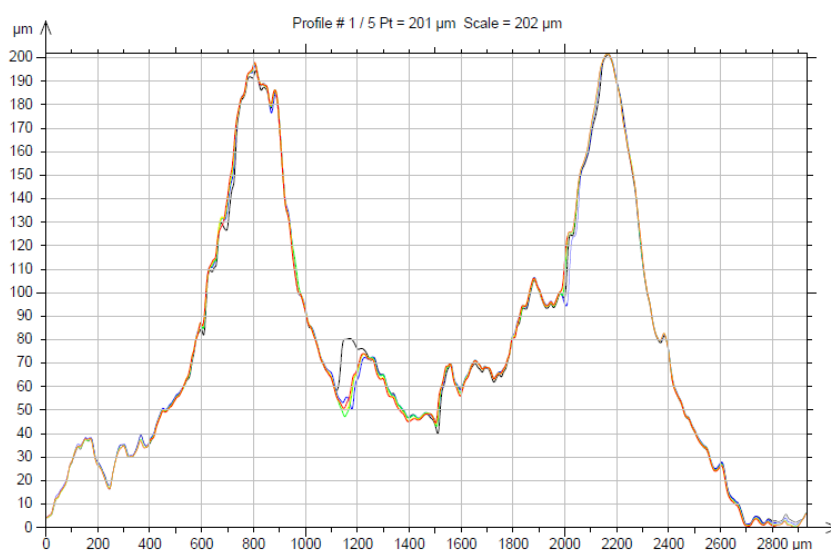
Obr. 55: Měření profilometrie nanovláknenné vrstvy z lící strany (A) a rubní strany (B).

Stejná měření, ale na jiném pracovišti, byla provedena pro verifikaci předchozího měření. Byl použit profilometr s větším rozlišením, tedy bylo možné proměřit vzdálenost 3500 μm . Zahrnout v jednom měření dvě místa o větší plošné hmotnosti a 3 místa s nižší plošnou hmotností. Měření byla opět provedena z lící i rubní strany a pro větší přesnost pětkrát. Výsledky měření jsou téměř totožné, a tedy potvrzují předchozí měření na jiném profilometru.

Měření byla jako v předchozím případě provedena na lící straně nanovlákněné pseudopleteniny Obr. 56 a následně také na straně rubní Obr. 57.



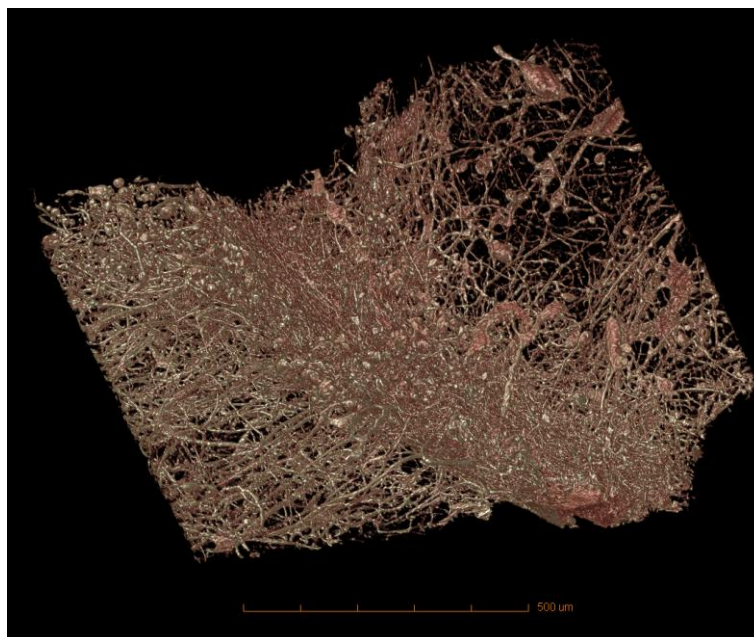
Obr. 56: Profilometrické měření nanovlákněné vrstvy – pseudopleteniny, měření z lící strany.



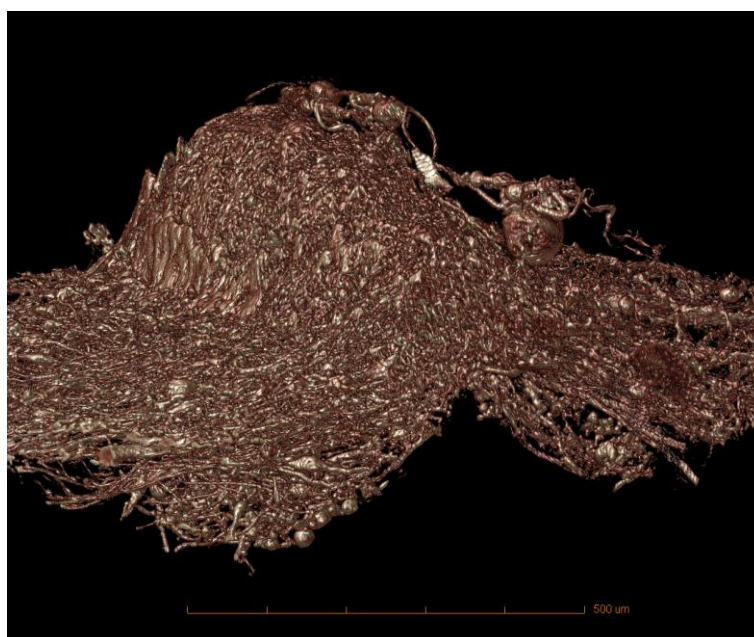
Obr. 57: Profilometrické měření nanovlákněné vrstvy – pseudopleteniny, měření z rubní strany.

Nejnovější měření, které je schopné prokázat reliéf povrchu 3D nanovlákněných vrstev PCL a ještě je zobrazit v třídimenziální struktuře provedl Tomáš Gregor na vrstvě, která měla plošnou hmotnost $3,25 \text{ g/m}^2$. Výsledky měření jsou na Obr. 58 a Obr. 59. Měření probíhala na speciálním skenovacím zařízení, které používalo napětí 20 kV a celkový výkon byl 2 W.

Použitý objektiv na zařízení měl zvětšení 20x, rozlišení obrazu 1000 x 1000 pixelů. Velikost 1 pixelu byla nastavena na 1,071 μm . Rastrování povrchu bylo velmi časově náročné a trvalo 13,5 hodiny. Hlavní předností tohoto měření je vytvoření obrazu, který věrně popisuje reliéf povrchu a také téměř věrně zobrazuje jeho strukturu. Na Obr. 58 je patrné vytvoření míst s různou plošnou hmotností, tedy různé hustoty nanovláken. Toto je velice důležité pro následnou proliferaci buněk do nanovlákněné hmoty.



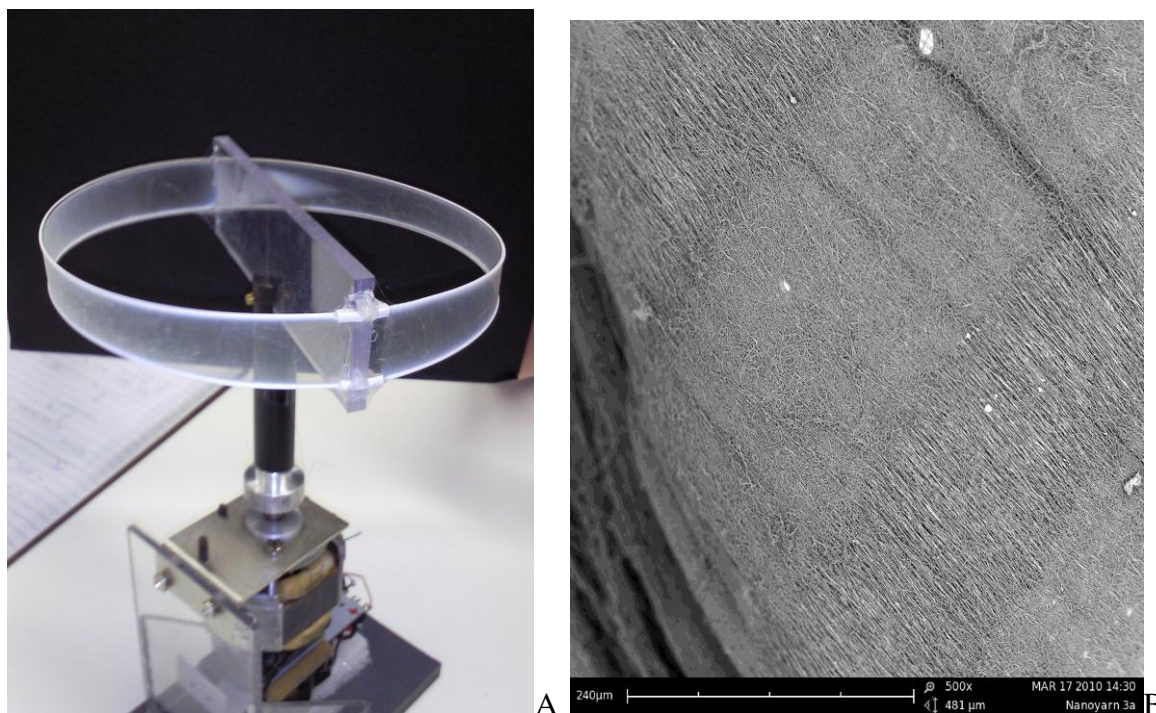
Obr. 58: 3D nanovlákněná vrstva PCL – prohlubeň.



Obr. 59: 3D nanovlákněná vrstva PCL – vyvýšené místo.

5.2.3 Rotující Strunný Kolektor

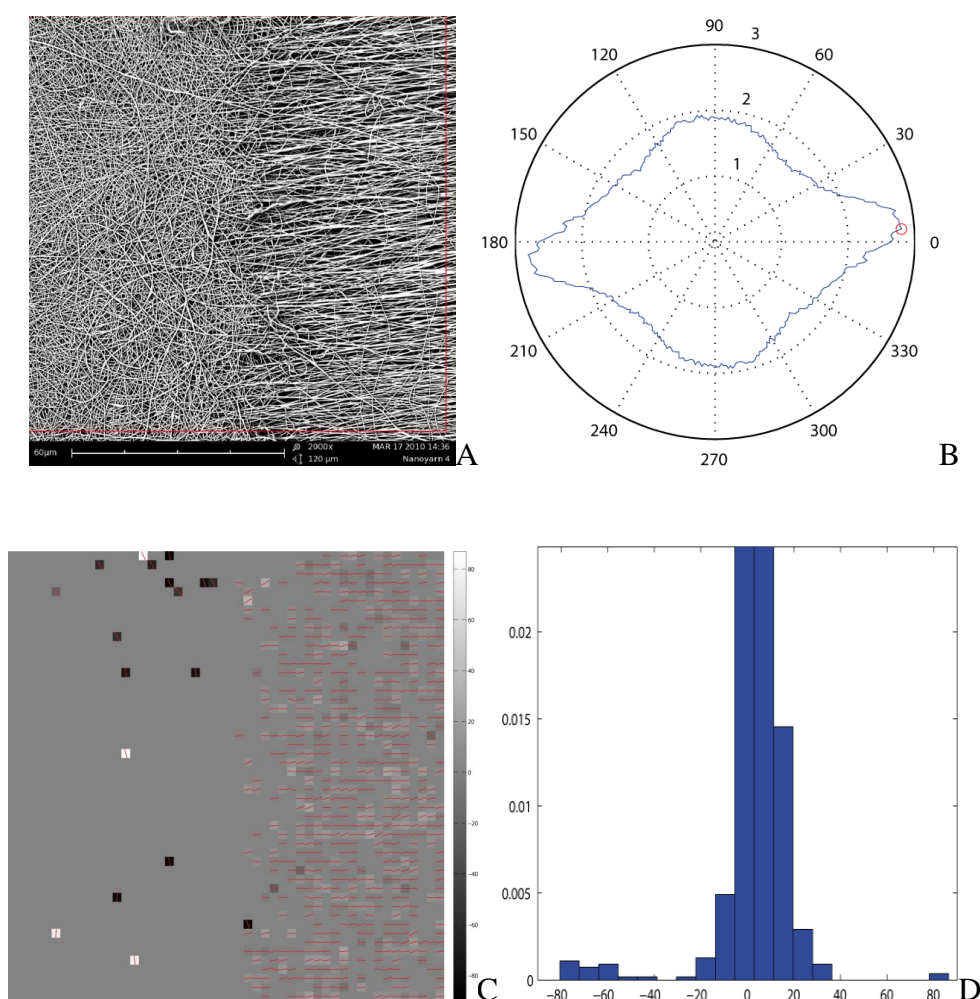
Speciální kolektor popsáný v této části byl vytvořen v rámci řešení bakalářské práce Tomáše Kalouse, kde vedoucím práce byl autor. Návrh samotného zařízení vycházel z již popsaného zařízení rotačního čtyřramenného kolektoru kapitola (4.2.1). Základem byl elektromotor, kde bylo možné regulovat otáčky v závislosti na velikosti napětí. Na tento elektromotor bylo připevněno zařízení k upevnění dvou vodivých drátů (kytarových strun). Tyto jsou zatočeny a vzájemně spojeny oběma konci, tak aby vytvořily obruče. Jedná se o hudební struny pro elektrickou kytaru, tak zvané E, s tloušťkou 1,16 mm (jádro s vinutím). Struny mají ocelové jádro a niklové vinutí. Celé zařízení je zobrazeno na Obr. 60. Velikost zařízení je 300 mm v závislosti na odnímatelném rotačním strunovém kolektoru. Vzdálenost strun je 20 mm a průměr kolektoru je 180 mm.



Obr. 60: A – Rotující strunný kolektor, kdy byly použity 2 struny, B – připravená nanovláknenná vrstva.

Na začátku experimentu docházelo k anizotropnímu ukládání vláken mezi jednotlivými strunami, tedy k orientaci vláken mezi jednotlivými strunami, až poté se nanovláknena začala usazovat také na povrch strun. Největší plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy byla na povrchu strun, tedy vodivých částech kolektoru. Na připraveném vzorku z tohoto kolektoru můžeme pozorovat střídání anizotropního a izotropního uspořádání vláken.

Bylo nutné provést analýzu vytvořené nanovláknenné vrstvy. Velice zajímavé je vytvoření vrstvy, kde je znatelný téměř ostrý přechod dvou nanovláknenných struktur. První strukturou je náhodné ukládání vláken a druhou strukturou jsou nanovláknena orientována. Náhodné uspořádání nanovláken se vytvářelo na vodivých částech kolektoru, tedy na strunách. Kdežto mezi strunami se vytvářely nanovláknenné orientované vrstvy. Spojení těchto dvou struktur tvoří velice zajímavý materiál pro následné testování v oblastech buněčného inženýrství. Provedená analýza připravených vrstev, kde prokazatelně dochází ke střídání anizotropního a izotropního uspořádání vláken Obr. 61.



Obr. 61: A – vstupní obraz, B – polární diagram, C – barevná mapa, D – histogram distribuce směrů.

6. Aplikace strukturovaných nanovláknenných vrstev

Tato část doktorské práce je zaměřena na samotné aplikace nanovláknenných vrstev. V literatuře je možné nalézt odkazy a vědecké články o využití nanovláknenných vrstev např. pro filtrační účely. Připravené vrstvy slouží jako hepa nebo ulpa filtry. Tedy filtry, které jsou schopny filtrovat částice o velikosti 300 nm s minimální 99,97% účinností v případě ulpa filtrů částice o průměru 120 nm s účinností až 99,999%. Další uplatnění strukturovaných nanovláknenných vrstev můžeme nalézt v medicíně, jako materiál vhodný pro kultivaci buněk. Nanotextilie slouží jako scaffoldy, tedy jako materiál, ve kterém dobře prorůstají buňky. Tuto kapitulu zde neuvádím z důvodu provedení rešerše, ale z důvodu informačního, kde všude byly použity nanovláknenné vrstvy připravené na speciálních kolektorech. Samotné nanovláknenné vrstvy popsané v této kapitole byly připraveny a vyrobeny pro přesný aplikační záměr. Také je zde možné najít široké spektrum použití nanovláknenných vrstev připravených na speciálních kolektorech, tedy jejich možné budoucí aplikace.

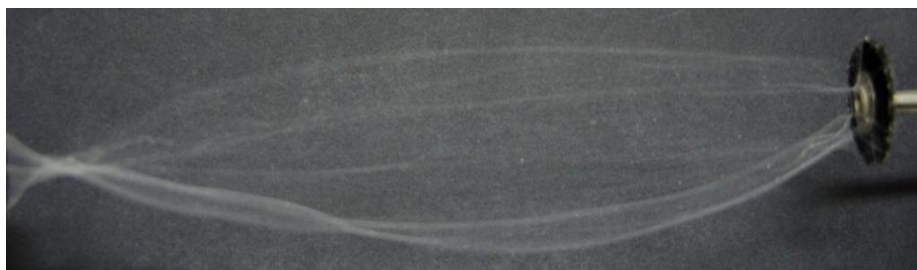
6.1 Paralelizované filtry pro záchyt částic

Pro přípravu nanovláken jsem zvlákňoval homopolymer polyvinylidenfluorid (PVDF). Obchodní název je Solef 1006. Byl použit 16 wt% roztok PVDF s přídavkem 2% polyetylenoxidu (PEO), aby vlákna dosahovala lepších elastických vlastností. Jako vhodné rozpouštědlo byl vybrán N,N-Dimetylacetamid (DMAc) od firmy Penta, číslo šarže 201006. Speciální kolektor byl použit rotační čtyřramenný popsaný v kapitole 5.2.1. Byly vytvořeny vrstvy orientovaných nanovláken viz Obr. 45.

Použitý polymer se řadí mezi feroelektrické polymery, které při určité dané konformaci, kdy principem je polarizace dipólů, mohou vykazovat přechodně náboj. Principem je paralelizace permanentních dipólů. Tedy uspořádání molekuly polymeru do vodivé podoby α a β formy PVDF. Tento jev, který byl popsán v odborné literatuře o vodivých polymerech, mohl být s výhodou použit pro záchyt částic. Pokud vytvoříme jemnou síť z nanovláken a tuto krátkodobě nabijeme. Náboj na vláknech má za následek zvýšení účinku záchytu částic. Zvýšení filtračního účinku bude dosaženo atraktivnosti částic k nabitým nanovláknům a jemností filtru.

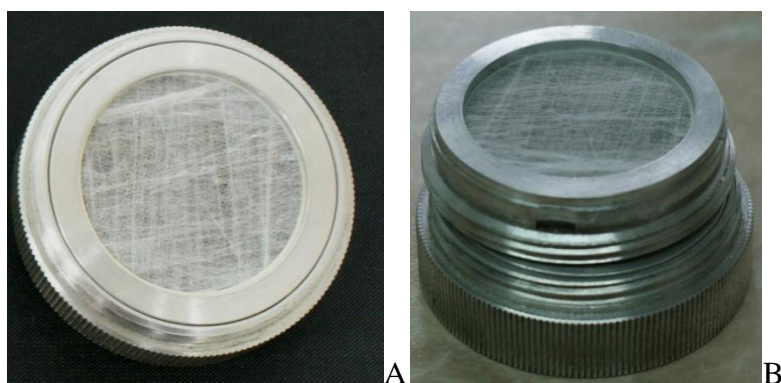
Experimenty prokázaly, že je možné tímto způsobem vyrobit orientovaná nanovláknna, která nesou elektrický náboj Obr. 62. Důkazem existence přechodného náboje na nanovláknnech

bylo odpuzování jednotlivých nanovláken od sebe a vytvoření balónového efektu. Tento efekt je patrný již na speciálním kolektoru a později také v případě, že je nanovláčenná vrstva sejmuta. Tento přebytečný náboj se po čase z nanovláken vytratí. Připravenou nanovláčennou vrstvu lze ale opětovně nabít, pokud tuto vrstvu opět vystavíme působení elektrostatického pole.



Obr. 62: Orientovaná nanovláčna PVDF s elektrickým nábojem, tvořící balónový efekt.

Měření záchytu filtru probíhalo ve Státním ústavu jaderné, chemické a biologické ochrany (SÚJCHBO), veřejné výzkumné instituci zřízené Státním úřadem pro jadernou bezpečnost v Milíně u Příbrami. Zde je možné na jediném místě v České republice použít radonovou komoru a měřit záchyt dceřiných produktů radonu na povrchu speciálních filtrů vytvořených z orientovaných nanovláken PVDF. Měření nanovláčenných vrstev pro filtrování radonu probíhalo pomocí speciálního držáku, který sloužil také jako samotný filtr. Bylo potřeba vytvořenou nanovláčennou vrstvu přenést na kruhovou objímku držáku a bezpečně zajistit Obr. 63. Zajištění nanovláčenné vrstvy probíhalo pomocí pojistného kroužku o průměru 50 mm. Měření vrstev probíhalo sejmutím objímky s nanovláčennou vrstvou a pojistného kroužku a vložení do speciálního měřicího přístroje citlivého na záření. Z důvodů probíhajícího výzkumu a práci na tomto projektu není možné výsledky uvádět v této práci.



Obr. 63: A – detail nanovláčenné vrstvy upnuté v kruhové objímce, B – Kruhová objímka s nanovláčennou vrstvou a pojistným kroužkem.

6.2 Tkáňové inženýrství

V současné době tkáňové inženýrství a biomedicína zažívají obrovský nárůst. Je to zejména díky nanovláknovým materiálům, na kterých je možné kultivovat bakterie, kvasinky a v neposlední řadě také lidské buňky. Trend současné doby je biomedicína a možnosti řízeného pěstování tkání a orgánů, které jsou následně vráceny do pacientova těla. Výhodou je odběr buněk ze zdravé tkáně pacienta a následná operace, při které je nahrazena postižená tkáň touto novou tkání. Nová tkáň je tělu vlastní a tedy nehrozí autoimunitní reakce organismu a případné odmítnutí příjemcem.

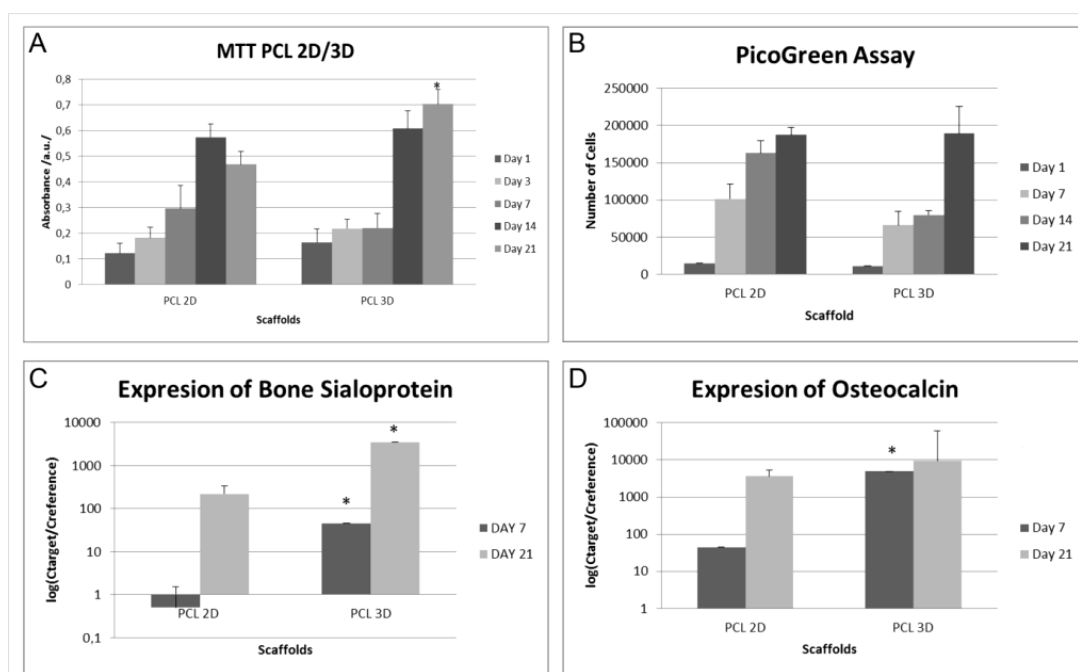
Důležitou součástí je také použití vhodného polymeru. Ten slouží jako podpora pro růst nových buněčných kultur na povrchu a poté pro následnou proliferaci buněčných kultur dovnitř tohoto scaffoldu. Výběr vhodného polymeru je prvním krokem k vytvoření vhodného biokompatibilního a biodegradabilního scaffoldu. Biokompatibilita je požadavek na polymerní materiál, aby nepůsobil zdravotní komplikace a byl tělu vlastní, např. kyselina mléčná (PLA), kyselina glykolová (PGA) nebo jejich kopolymery PLGA. Kyselina mléčná se vytváří při nadměrné svalové zátěži, je tělu vlastní, proto ji tělo dokáže bez větších problémů odbourat. Biodegradabilita je proces řízeného odbourávání polymerního materiálu z organismu. Tedy degradace polymerního řetězce a následné vylučování z těla pacienta. Důležitým požadavkem je, aby materiál při degradaci nevytvářel např. kyselé prostředí a tím nezhoršovat proces hojení.

Jako vhodný materiál pro přípravu nanovlákného nosiče byl vybrán polykaprolakton (PCL) o molekulové hmotnosti 45.000 Mw od firmy Sigma Aldrich. Polymerní granulát byl rozpuštěn ve směsi rozpouštědel chloroform etanol v poměru 9:1. Rozpouštědla byla zakoupena u firmy Penta. Výsledná koncentrace polymerního roztoku polykaprolaktonu byla 14wt%. Hlavním důvodem bylo testování dvou typů nanovlákných vrstev.

První vrstvou byla vrstva připravená na standardním kolektoru, což byla plochá vodivá deska, na kterou se náhodně ukládala nanovlákná. Druhá testovaná vrstva byla vytvořená na speciálním kolektoru, který byl popsán v kapitole 5.1.1. Byl použit rotační válec se strukturovaným povrchem. Zde vytvořená nanovlákná vrstva vykazovala pravidelnou řetízkovou strukturu a byla tvořená místy s různou plošnou hmotností. Porovnání těchto dvou nanovlákných vrstev mělo za cíl potvrdit lepší kultivační výsledky na vrstvách ze speciálních kolektorů.

Jedním z cílů této doktorské práce bylo tedy vytvořit nanovláknenné vrstvy ze stejného typu polymerního roztoku (PCL) a tyto zaslat na buněčné testování na 2. Lékařskou fakultu Univerzity Karlovy v Praze.

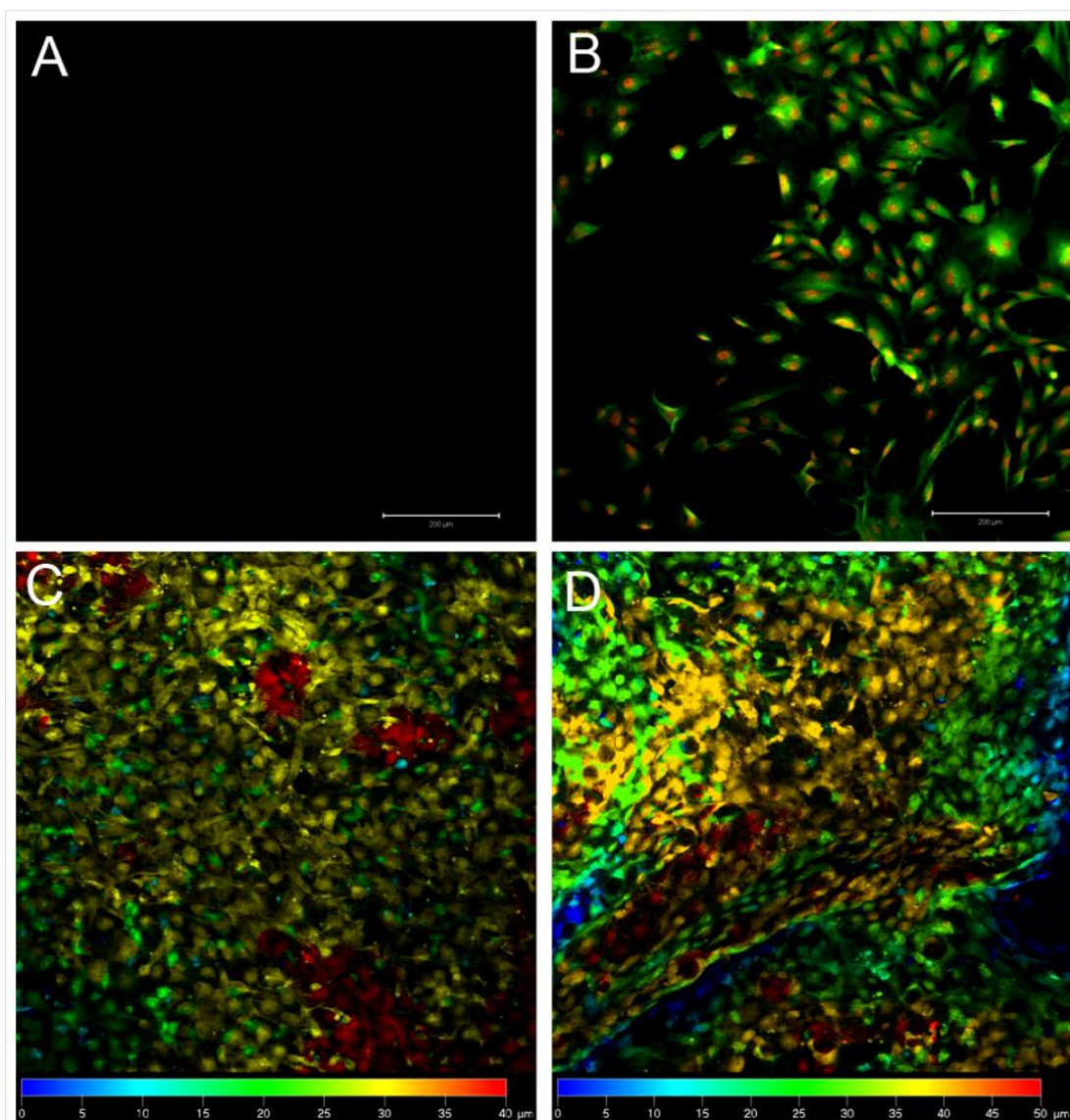
Detailní informace o kultivaci je možné nalézt v impaktovaném článku, který vyšel pod názvem: „The novel three-dimensional PCL nanofiber scaffold enhanced MSCs migration, proliferation and osteogenic differentiation“. Výsledky testování jasně prokázaly výhody strukturovaných nanovláknenných vrstev pro kultivaci buněk.



Obr. 64: MSCs životaschopnost, proliferace a diferenciacie buněk, (A) porovnání absorbance MTT u 2D a 3D skafoldu, (B) Počet buněčných kolonií při použití zeleného barviva, (C) vyjádření mineralizované tkáně Sialoprotein, (D) vyjádření množství osteokalcinu v porovnání 2D a 3D.

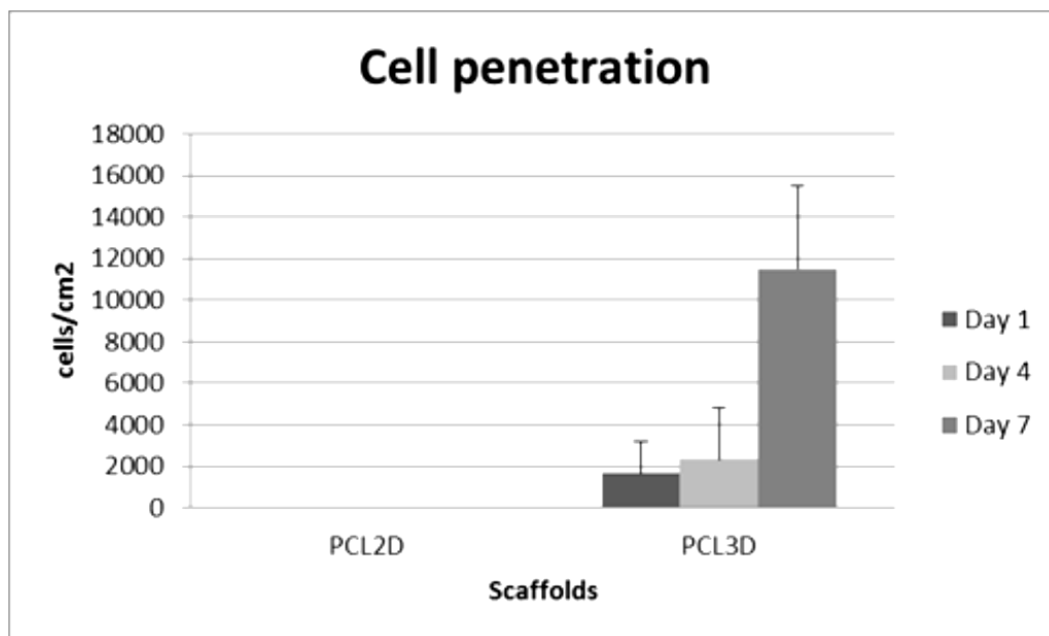
Výsledky z Obr. 64 vykazují porovnání 2D skafoldu a 3D skafoldu po testování osteoblasty, tedy kostními buňkami. Je zřejmé, že životaschopnost osteoblastů je výrazně vyšší na skafoldu vytvořeném pomocí speciálního kolektoru. Další výsledky jsou z konfokálního mikroskopu, kdy osteoblasty byly obarvené fluorescentem a byla testována proliferace buněk.

Z obrázku Obr. 65 je vidět lepší adherence buněk na 3D scaffoldy (B) v porovnání s 2D (A). Pro lepší detekci prostupu buněk byly použity fluorescenční látky DiOC6 (zelená barva) a propidium jodid (červená barva), kde po 7 dnech byla zjišťována hloubka penetrace buněk do nanovláknenných scaffoldů. Opět je zde zřejmá lepší penetrace buněk do 3D materiálu vytvořeného speciálním kolektorem. Toto může být způsobeno různou strukturou povrchu, vytvořením záhybů a míst, kde se buňky lépe uchytí.



Obr. 65: Snímky z konfokálního mikroskopu, prostup buněk do nanovláknenných vrstev (A), (C) 2D scaffoldy, (B), (D) 3D scaffoldy. Snímek je převzatý z přijatého článku.

Dalším podstatným faktorem může být také velikost vytvořených pórů v nanovlákněné vrstvě a tedy lepší prostup živin dovnitř 3D materiálu. V neposlední řadě je podstatné okysličení uvnitř vrstvy a tedy následná vitalita buněk, které penetrovaly dovnitř materiálu.



Obr. 66: Počet buněk, které jsou v objemu nanovlákněných scaffoldů 2D a 3D.

Počty buněk, které penetrovaly dovnitř nanovlákněného materiálu, jsou uvedeny na Obr. 66. Pro porovnání je také uvedeno osídlení buňkami 3D scaffoldu. Testy probíhaly ve třech kontrolních dnech, tedy 1., 4. a 7. Zjišťoval se počet buněk na cm^2 . Výsledky jsou uvedeny na Obr. 66. Dařilo se osidlovat povrch a vnitřek nanovlákněných vrstev vytvořených na speciálním kolektoru. Další přípravy nanovlákněných vrstev a testy v této oblasti neustále pokračují, ale výsledky experimentů jsou zatím uzavřeny, proto nejsou uvedeny v této doktorské práci.

6.3 Rezonanční krystal

Tato elektronická zařízení se používají v elektronických obvodech jako rezonátor s velmi přesnou rezonanční frekvencí. Rezonanční krystal může být použit v rádiových přijímačích jako frekvenční filtr. Jeho další využití je v elektronických hodinách, v počítačích a ve velice přesných oscilátorech. Pro rezonanci se využívá piezoelektrického jevu, který vykazují některé krystalické látky.

Tento jev se projevuje tak, že při mechanickém namáhání krystalu v přesně definovaném směru (zpravidla kolmém) se objeví elektrické napětí a naopak při přiložení elektrického napětí se krystal mechanicky deformuje. Dochází tedy k mechanické rezonanci destičky na přesně stanovené frekvenci.

Výroba samotného krystalu se provádí z krystalu křemene. V přesně určených směrech se řezou a vybrušují tenké destičky. Směr řezu a rozměry destiček určují typ rezonance. Pro velmi přesné výbrusy se poté krystal napaří do zlaté elektrody, jejíž tvar je závislý na požadovaném typu rezonance. Výsledná úprava je uzavření krystalu do kovového pouzdra a připojení kontaktních vývodů.

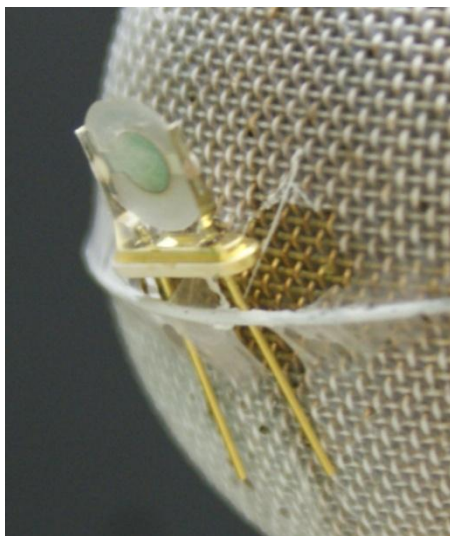
Pro dodržení speciálních požadavků na stabilitu bývají krystaly uzavřeny do speciálního vakuovaného pouzdra a pak pracují v termostatu, aby kmitočet nebyl závislý na teplotě. Hlavním úkolem tohoto experimentu bylo nanést nanovláknennou vrstvu na rezonanční krystal, který byl usazen v elektrodě. Krystal nebyl uzavřený ve speciálním pouzdře, aby bylo možné na jeho povrch nanést nanovláknena. Ta díky svému velkému povrchu pomohou zvýšit citlivost samotného křemene. Mým cílem tedy bylo pokusit se o zvýšení citlivosti krystalu. Nanesením nanovláken na jeho povrch na nich budou ulpívat látky. Pokud látky na nanovláknenech ulpí, dojde ke změně rezonanční frekvence, a tedy toto bude možné zachytit při měření. Změna frekvence bude dosažena již při nepatrném množství testované látky.

Při experimentu byl rezonanční krystal považován za speciální kolektor, na který bylo nutné co nejrovnoměrěji nanést nanovláknennou vrstvu. Na Obr. 67 je zobrazeno uchycení samotného krystalu s elektrodou při experimentu. Nanovláknenná vrstva byla primárně nanášena na samotný povrch krystalu, ale po krátké době docházelo také k ukládání nanovláken na celý vodivý povrch elektrody. Toto bylo způsobené snížením vodivosti míst již pokrytých nanovláknem a zvýšením atraktivity míst, která ještě nebyla pokryta.

Při experimentu bylo použito zvláknování z jehly a to zejména ze dvou hlavních důvodů. Prvním důvodem byla přesnější fokusace nanovláken a tedy jejich ukládání jen na samotný rezonátor. Výhodou byl velice nízký odlet nanovláken. Druhým důvodem byla samotná výrobnost, která nemusela být velká. Jednalo se, jak již bylo napsáno, o nanesení nanovláken na povrch rezonátoru.

Jako polymer byl použit 12 wt% roztok polyvinyl alkoholu (PVA), který byl zvláknován na čtyři různé rezonátory označené jako 1AT 35°15', 2AT 35°15', 3AT 35°15', 4AT 35°25'.

Doba trvání každého experimentu byla vždy 2 minuty. Po uplynutí tohoto času byl rezonátor vyjmut z držáku. Nanovlákná byla mechanicky odstraněna z kovových částí, ale ponechána na krystalu.



Obr. 67: Rezonanční krystal napařený ve zlaté elektrodě a připevněný na vodivý kolektor.

Před experimentem byl každý rezonátor zvážen na digitálních vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Po ukončení experimentu se opět provedlo vážení. Bylo nutné zjistit váhový přírůstek nanovláknenné hmoty na rezonančním krystalu. Váhový přírůstek potvrdil optické pozorování nanovláken na krystalu a v průměru dosahoval 0,0001 gramu na rezonátor. Takto připravené rezonátory byly předány na Fakultu pedagogickou TU v Liberci, katedru fyziky, kde budou podrobeny dalšímu testování. Testy mají potvrdit, zda nános nanovláken je schopen zvýšit povrch rezonančního krystalu a tedy zvýšit schopnost zachytu částic. Takto připravené rezonátory mohou v budoucnu sloužit jako velice přesné sondy a snímače na bojové a chemické látky, které se budou vyskytovat v atmosféře ve stopovém množství.

6.4 Nanovlákná s přídavkem prášků

Tato kapitola disertační práce se bude věnovat nově vytvořené technologii. Vznikla na základě jednání a požadavků s přednostou liberecké nemocnice Richardem Lukášem, který projevil zájem o kryty ran. Hlavním požadavkem bylo využití technologie elektrického zvlákňování a vnášení (naprašování) pevných částic do materiálu. Další podmínkou bylo uzavření pevných částic uvnitř. Jako startovní materiál byl předložen komerčně dodávaný výrobek od nejmenované společnosti.

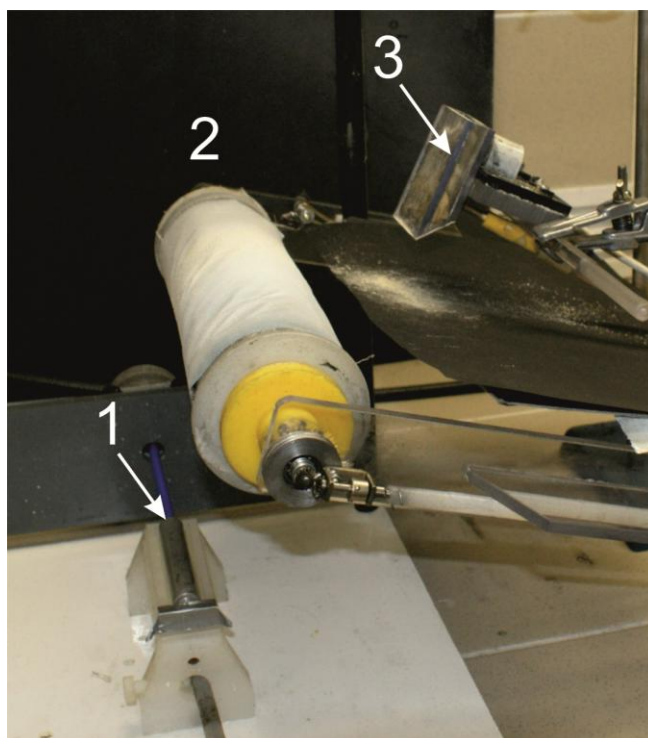
Nevýhodou tohoto výrobku je standardně dodávaný rozměr, který se často velikostně neshoduje s kožním defektem. Pokud by zdravotnický personál chtěl rozměr upravit, je nutné materiál upravit (stříhat). Tím dochází k nežádoucímu uvolňování pevných částic z vnitřku výrobku. Toto je z medicínského hlediska zcela nepřípustné.

Byla vytvořena technologie vnášení pevných částic do nanovláknenných vrstev. Bylo nutno vybrat vhodné polymery, následně připravit polymerní roztoky a pro každý polymerní roztok nalézt vhodnou koncentraci.

Bylo nutné sestavit laboratorní zařízení pro vnášení prášků a sestavit zvlákňovací zařízení. To se skládalo ze tří vysokonapěťových zdrojů, rotačního válcového kolektoru a motoru pro pohon kolektoru. Nad válcovým kolektorem se nacházelo zařízení k vnášení prášku. Pro tento experiment se jako zvlákňovací jednotka používala injekční stříkačka a dávkovací jehla nebo zařízení nanospider. Použité zařízení bylo závislé na použitém polymerní roztoku.

Nanovláknna se ukládala na rotující válcový kolektor, kde se vytvářela souvislá vrstva polymerních nanovláken. Během procesu docházelo k vnášení prášku na vytvořená vlákna, tedy k naprašování na povrch nanovláken. Naprášený materiál byl zakryt novou vrstvou nanovláken a vznikal tak kompozitní materiál. Celý proces byl ukončen elektrostatickým zvlákňováním bez vnášení prášku, aby došlo k uzavření materiálu uvnitř nanovláknenné vrstvy. Zařízení je zobrazeno na Obr. 68, kde je možné vidět detail tří nejdůležitějších částí pro vnášení pevných částic. Pro zvýšení samotné výrobnosti procesu byla použita válcová zvlákňovací elektroda. Nanovláknna se ukládala na speciální kolektor, který byl tvořen kovovým válcem. Tento válec vykonával rotační pohyb, aby byla zajištěna vyšší stejnoměrnost připravené vrstvy. Nad kolektorem se nacházelo zařízení pro vnášení tuhých částic, které se skládalo z násypky a oklepávacího zařízení. Násypka byla ukončena na spodní straně vodivou lištou, po které byl dávkovaný materiál dopravován na její hranu. Během procesu se materiál elektricky nabil a na hraně vodivé lišty byl elektricky přitahován k opačně nabitému kolektoru.

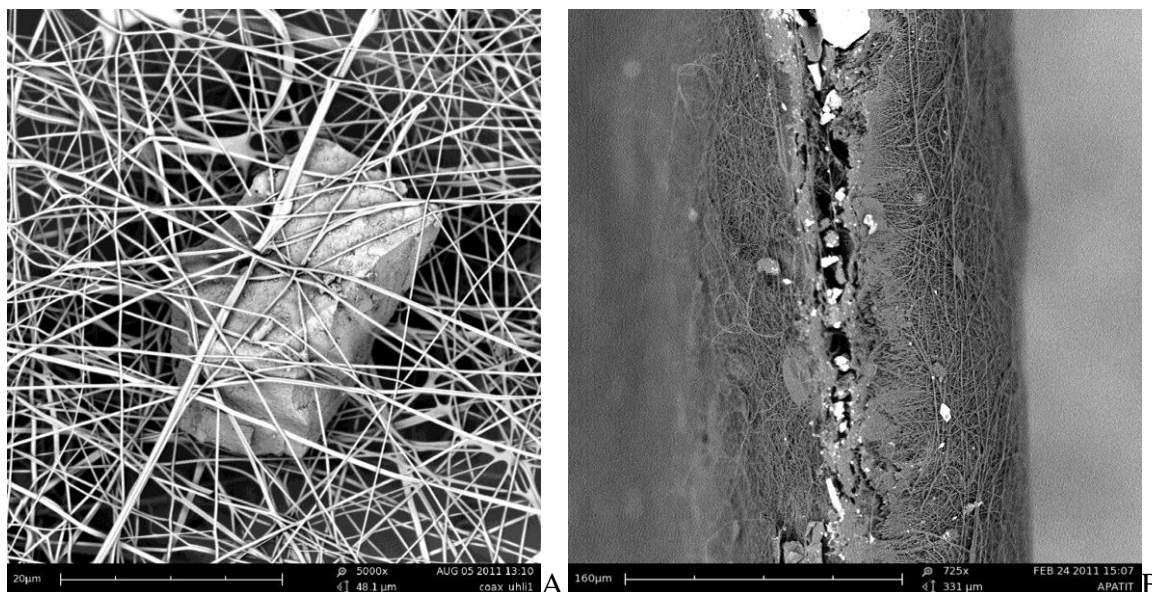
Tam se ukládal na nanovláknennou vrstvu. Ihned po uložení byl překryt další vrstvou nanovláken. Tímto postupem bylo zajištěno vytvoření sendvičové struktury.



Obr. 68: Zařízení pro vnášení pevných částic, 1 – Rotační válec brodící se v roztoku polymeru, 2 – speciální kolektor pro ukládání nanovláken a pevných částic, 3 – sypací zařízení.

Jako práškový materiál bylo vybráno rostlinné uhlí pro svůj velký specifický povrch. Toto bylo rozemleto v planetovém mlýnku, aby se dosáhlo větší jemnosti částic. Velikost částic byla proměřena na zařízení zeta-sizeru, kdy střední průměr části se pohyboval kolem 1 mikrometru. Dalším materiálem, který byl použit pro vytvoření sendvičové struktury, byl hydroxylapatit. Použití tohoto materiálu bylo zejména pro zvýšení mechanické vlastnosti tvrdosti.

Takto vytvořený materiál by v budoucnu mohl sloužit jako scaffold pro náhradu kostní tkáně.



Obr. 69: A – Rostlinné uhlí uzavřené v nanovlákně, B – sendvičová struktura a použití materiálu hydroxiapatit.

Snímky z elektronového mikroskopu jasně prokázaly vytvoření sendvičové struktury, ale také bylo potvrzeno, že pevné částice jsou v nanovlákně materiálu velice účinně vázány. Toto potvrzuje obrázek Obr. 69A. Částice rostlinného uhlí je překryta jednotlivými nanovláknky. Mezi nedostatky zařízení pro vnášení pevných částic je nerovnoměrné dávkování prášku a vytváření shluků. Toto je s největší pravděpodobností zapříčiněno oklepávacím zařízením, které není možné regulovat s potřebnou přesností. Zařízení je v patentovém řízení.

6.5 Loga, obrázky a umělecká díla

Tato kapitola disertační práce je zaměřena na výsledky, kterých může být dosaženo pomocí speciálních kolektorů. Výsledky tvorby nanovlákných vrstev se v současné době dostávají do povědomí široké veřejnosti i uměleckých sfér. Pro názornost zde budou uvedeny moje osobní výsledky, ale současně porovnání s uměleckými díly uznávaných českých umělců.

Pomocí speciálních kolektorů je možné ukládat nanovlákná na přesně daná místa a současně vytvářet vrstvy, které jsou pro funkčnost používány například ve tkáňovém inženýrství. Stejnou technologií je možné připravit nanovlákné vrstvy, které budou sloužit např. pro prezentaci Technické univerzity v Liberci (TUL). Tuto myšlenku jsem tedy realizoval v jednom z experimentů. Nejprve bylo nutné vytvořit návrh speciálního kolektoru, který měl znázorňovat logo TUL. Návrh loga byl proveden v grafickém programu a odeslán na Ústav Informačních technologií a elektroniky, kde pomocí technologie leptání byl vyhotoven funkční kolektor. Pomocí elektrického zvlákňování byla vytvořena nanovlákná vrstva, která věrně kopírovala tvar vodivých míst na kolektoru, a tím bylo vytvořeno identické nanovlákné logo. Na Obr. 70 je možné vidět logo TUL pokryté nanovláknem a vytvořená nanovlákná vrstva, která byla sejmuta.



A



B

Obr. 70: A – Speciální kolektor Logo Technické univerzity v Liberci pokryté nanovláknou vrstvou, B – nanovlákná vrstva sejmutá z povrchu speciálního kolektoru.

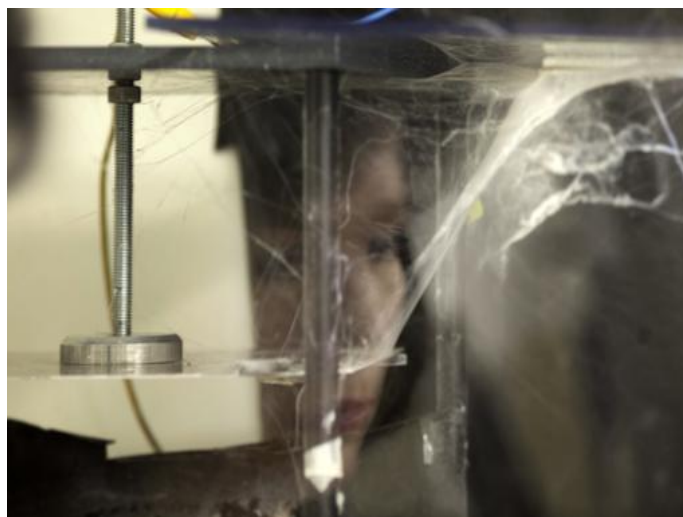
Spolupráce s uměleckým světem se uskutečnila nejprve s Irenou Jůzovou, která je absolventkou Akademie výtvarných umění v Praze. V letech 1990 – 1994 studovala Školu monumentální tvorby u prof. Aleše Veselého. V roce 2008 obhájila habilitaci v oboru výtvarná umění – intermediální tvorba a na Akademii výtvarných umění v Praze byla jmenována docentkou. Během studií získala několik ateliérových cen AVU a zúčastnila se řady výstav. Její dílo Místa I. (interaktivní instalace) bylo vystaveno v roce 1997 na Media Art Biennale WRO 97 ve Wroclavi a od roku 2007 je součástí Sbírek moderního a současného umění Národní galerie v Praze. Je zastoupena také ve sbírkách Uměleckoprůmyslového muzea v Praze, v Galerii moderního umění v Hradci Králové, v AJG v Českých Budějovicích a v řadě soukromých sbírek. V roce 2007 reprezentovala samostatným projektem jako první umělec Českou republiku na 52. bienále současného umění v Benátkách. Dílo Kolekce Série bylo připraveno v zahradách Giardini di Biennale přímo do prostoru Československého pavilonu. Projekt Kolekce Série se stal nepřehlédnutelnou součástí výstavní přehlídky a setkal se se širokým mediálním ohlasem. V současnosti se zabývá tématem Spend Your Time. (Jůzová, nedatováno)

K uměleckým dílům, kde autorka použila speciální kolektory, patří zejména čtyři otisky její vlastní tváře – Sudarium. Sudarium označuje potní roušku neboli kapesník. Námětem je biblický příběh o Veronice, která na základě soucitného skutku získala otisk tváře Ježíše Krista na roušce, když putoval s křížem na ramenou ke Golgotě, vstříc své smrti Obr. 71.



Obr. 71: Použití speciálního kolektoru, otisk tváře (Sudarium) – autorka Irena Jůzová.

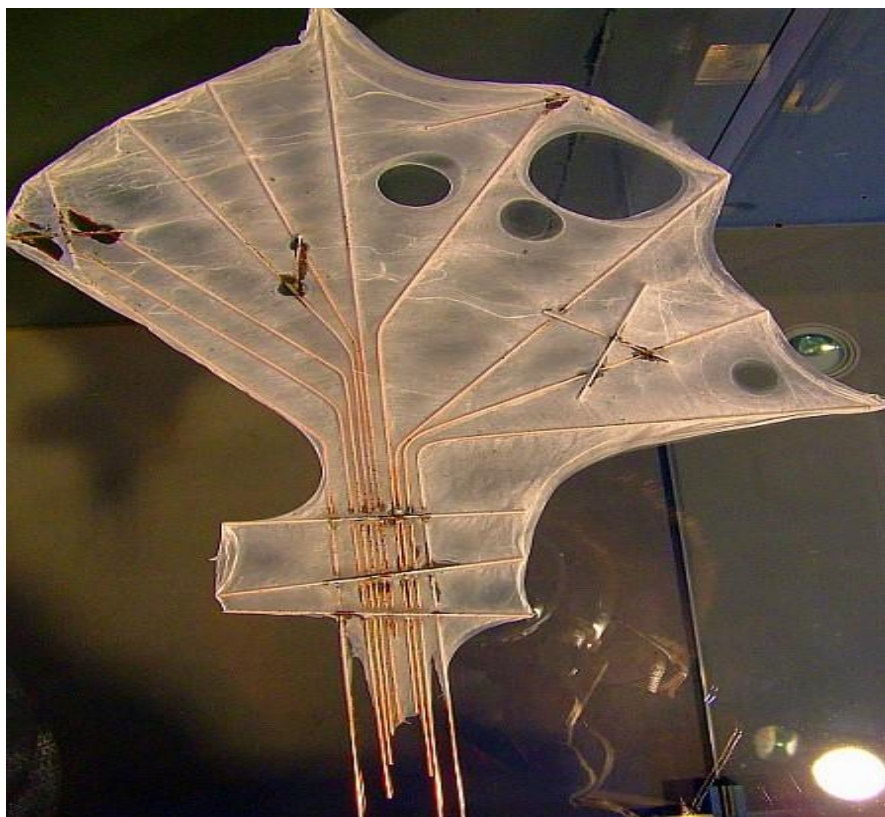
Pro samotný experiment bylo použito zvlákňování z ocelového trnu, který byl připojen na zdroj vysokého napětí. Polymerní roztok byl použit 12wt% polyvinyl alkohol (PVA), který se ve formě nanovláken ukládal na uzemněný speciální kolektor ve vzdálenosti 15 cm. Detailní snímek uzemněného speciální kolektoru, který je připevněn na závrtné tyči, je možné vidět na Obr. 72.



Obr. 72: Uzemněný speciální kolektor a detailní pohled na experiment Ireny Jůzové. (převzato ze stránek TUL)

Další spolupráce s významným umělcem, kterým je Svatoslav Krotký, probíhala v poloprovozu katedry netkaných textilií, Fakulty textilní TU v Liberci. Výstavu uspořádala katedra designu, Fakulty umění a architektury TU v Liberci a vernisáž se konala za účasti rektora Vojtěcha Konopy. Nové nápady skupiny umělců Žararaka se objevily na jejich poslední výstavě v jablonecké Galerii N Technické univerzity v Liberci. Žararaka je umělecké textilní studio založené z popudu několika textilních výtvarníků již v roce 1989. Všichni chtěli povýšit textilní díla na rovnocennou úroveň s jinými výtvarnými exponáty. V této galerii poslouží jejich díla hlavně studentům," uvedl na vernisáži Oldřich Palata, kunsthistorik Severočeského muzea v Liberci.

V tvorbě jsme začali využívat kovový šrot a elektrostatické zvlákňování. "Rád zkouším novinky. Takže ani proslavená nanovlákná nemohla zůstat stranou. Práce s nimi připomínala práci s extrémně jemnou pavučinou. S katedrou netkaných textilií spolupracuji už delší dobu," řekl výtvarník Svatoslav Krotký z katedry designu Fakulty textilní TU v Liberci.



Obr. 73: Vytvořená plastika Vějíř – S. Krotký.

Plastiky Hlava a Vějíř od výtvarníka Svatoslava Krotkého jsou jedny z mnoha uměleckých děl, které vytvořil v kombinaci s nanovláknem Obr. 73. Je zřejmé, že nanovláknenný materiál se může používat v umělecké sféře. Tyto výsledky obou autorů jsou v této práci uvedeny záměrně pro upozornění na využití speciálních kolektorů v oblasti umění.

7. Diskuze

Dnešní doba nanotechnologií a nanomateriálů zasahuje více či méně do všech technických i medicínských oborů. Je nutné hledat stále nové materiály a technologie, aby splňovaly požadavky, které od nich požadujeme. S tím jsou spojeny zejména vysoké nároky na kvalitu použitých surovin a také na kvalitu výsledných výrobků. Dochází k neustálému zdokonalování a vylepšování procesů a technologií. Dnes již lze vyrobit kompozit, který je svými vlastnostmi mnohonásobně lepší, než před několika lety. Trendem je zejména co nejvěrnější imitace přírodních materiálů, jak co do struktury, tak do výsledného kompozitního efektu.

Při výrobě nanovláken se setkáváme s různými problémy při přípravě materiálů nebo v technologii samotné výroby vláken. Již mnoho sci-fi myšlenek ukazuje, jak v budoucnu rychle a účinně léčit například povrchová kožní zranění pomocí jakéhosi fěnu, který bude nafoukávat na postižené místo krycí vrstvu z nanovláken. Zde se dostáváme do technologického problému, jak se vypořádat s vysokým napětím, které je potřebné pro samotnou výrobu nanovláken, a současně neohrozit léčeného pacienta a obsluhu zařízení. To jsou zatím pouze představy, jak by mohl fungovat samotný proces nanášení materiálů. Problémy nastávají také při tvorbě materiálů. Je snaha vytvořit podkladový materiál takových vlastností, jaké má původní podklad. Zde se setkáváme s nedostatečnými mechanickými vlastnostmi vytvořených nanovláknenných materiálů a pak také s nedostatečnou kontrolou struktury samotného výrobku.

Pomocí speciálních kolektorů lze velice výrazně ovlivnit strukturu nanovláknenného výrobku, což je oproti standardně používaným kolektorům velice pozitivní. Nicméně, jsme stále limitováni určitým rozměrem použitého vzoru (rastru), pod který se není možné dostat. Zejména zde je možné zlepšení strukturních vlastností pomocí kombinace jednotlivých technologií, vytvoření požadované struktury a přiblížení se mechanickým vlastnostem nahrazovaného výrobku.

Chemie a podstata výroby jednotlivých polymerů a jejich aditiv je oborem, který se neustále rozvíjí. Lze připravovat stále nové polymery, které jsou opět o krok dále ve vývoji. Dnes už není problém u výrobců objednat polymer pro přesnou aplikaci. Ten plně vyhovuje zdravotním požadavkům a také splňuje mechanické vlastnosti.

Díky unikátním vlastnostem a novosti, odpovídá cena výrobním nákladům, což může hrát nezanedbatelnou roli při finančním rozhodování. Výrobní náklady mohou výrobek natolik prodražit tak, že finančně není možné výrobek dostat k samotným spotřebitelům-pacientům. Posledním hlediskem je prověření a samotné schválení použití nového materiálu Státním ústavem pro kontrolu léčiv. Celý proces schválení často trvá i několik let a nemusí být ani úspěšný.

Spolupráce mezi jednotlivými pracovišti, ať na regionální, republikové nebo celosvětové úrovni, je velice přínosná pro všechny členy pracovního kolektivu. Věda má obohacovat nejen společnost, ale také vědce samotné.

8. Závěr

Disertační práce je zaměřena na elektrické zvlákňování za použití strukturovaných kolektorů. Pozornost byla soustředěna zejména na předložení přehledu základních poznatků z elektrostatiky, které byly využity pro popis rozložení elektrického pole v blízkosti různých zvlákňovacích elektrod a speciálních kolektorů. Práce dále popisuje fyzikální podstatu řízeného ukládání nanovláken na speciální kolektory. Studuje zejména rozložení elektrostatického pole v těsné blízkosti speciálních kolektorů. Práce tak navazuje na četné vědecké studie (Renecker & Yarin, 2008), (Dabirian, et al., 2011) (Li, et al., 2006), ve kterých se dokazuje, že poloha uložení nanovláken je elektrostatickým polem určována až v těsné vzdálenosti od vodivého místa.

Práce přináší nové poznatky v oblasti ukládání nanovláken, tvorby nanovláknenných svazků nebo vysoce objemných nanovláknenných vrstev. Popisuje originální návrhy speciálních kolektorů, se zaměřením jejich technologickou funkci a na popis elektrického pole v těsné blízkosti samotného kolektoru. Smyslem práce bylo pokusit se predikovat místa na speciálním kolektoru, kde bude nanovláknenná vrstva přednostně ukládána a také předvídat, jakou budou mít tyto vrstvy výslednou strukturu. Přínosem práce je propojení analytických metod fyzikálního popisu elektrického pole v blízkosti speciálních kolektorů s modelováním v programu Comsol Multiphysic a porovnání vypočtených hodnot s grafickými výsledky.

Jádrem práce jsou komplexní návrhy řady speciálních kolektorů pro řízené ukládání nanovláken. Mnou vytvořené speciální kolektory jsou plošné statické kolektory, které se dělí na Nanoelektrodu, plošné spoje, šachovnicový kolektor a vodivou mřížku. Další typem jsou prostorové statické kolektory, které jsou rozděleny na plošný kolektor s drátkovými kartáčky, vodivý hřeben typu „I“, vodivý hřeben typu „U“, řada dvou hřebenů typu „I“. Dále jsou to rotační kolektory, kde je navržen rotační čtyřramenný kolektor, rotační válec se strukturovaným povrchem, rotující strunný kolektor. Prvotní činností byl ideový návrh speciálního kolektoru vytvořený na základě znalostí teorie elektrostatického pole, následovaly inženýrské realizace zvlákňovacích zařízení se speciálními kolektory. Následně byly prováděny technologické experimenty, jejichž výstupem byly strukturované nanovláknenné vrstvy. Návrhy kolektorů byly završeny strukturní analýzou připravených vrstev s využitím softwaru vyvinutého M. Tunákem z FT TUL. Analýza potvrdila, že se opravdu jedná o vlákna s průměry zpravidla menšími než 1 μm .

Odděleně byly studovány oblasti nanovláknenné vrstvy, které vykazují převládající orientaci v jednom směru nebo oblasti s jejich náhodným uložením.

Strukturované nanovláknenné vrstvy byly vyvíjeny pro aplikace v oblasti biologie. Z tohoto důvodu byly nanovláknenné vrstvy často vytvářeny z biokompatibilních a biodegradabilních polymerů, které se používají pro širokou experimentální činnost v biomedicině a tkáňovém inženýrství. Nanovláknenné vrstvy zde slouží jako podkladový materiál nazývaný scaffold. Na toto téma byl publikován vědecký článek, jehož jsem spoluautorem (Rampichová, et al., 2011), ve kterém se porovnávají normální a strukturované vrstvy a zejména jejich vliv pro samotnou proliferaci buněk. Přínosem strukturovaných vrstev v této oblasti je nerovnoměrná porozita a lokální charakteristická odlišnost pórů. Ukazuje se, že oblasti s většími póry jsou rozhodující pro osídlení celého objemu tkáňového nosiče buňkami o charakteristických rozměrech v desítkách mikrometrů.

Přes dostatečný fyzikální popis celého problému a možnosti použití modelačních softwarů není možné vždy přesně určit depozici samotných nanovláken. To je zejména ovlivněno působením okolních vlivů, např. teplota vlhkost a proudění vzduchu, které výrazně zasahují do celého děje. Okrajové podmínky, jako jsou teplota a vlhkost, je možné částečně eliminovat kontrolou kvality vzdušnin ve zvláknovacím prostoru. Přesto ještě stále zůstává mnoho faktorů, které samotný proces ovlivňují, např. detailní složení zvláknovacího roztoku. Často při částečném vyloučení jednoho z vnějších vlivů se objeví nový, se kterým se doposud nepočítalo.

Pro přesné předpovězení vlivu všech podmínek pro řízené ukládání nanovláken v současnosti neexistují přesné teoretické předpovědi. I částečné řešení tohoto problému je náročné. Příkladem může být software Comsol Multiphysics, který modeluje rozložení elektrostatického pole. Ukázalo se například, že detailní provedení výpočtu za uplatnění všech okrajových podmínek je velice náročné na čas a zejména na hardwarové vybavení. Po fyzikální stránce není prakticky v lidských silách zahrnout do rovnic popisu problému všechny neznámé faktory. Z tohoto důvodu se domnívám, že v oblasti vývoje speciálních kolektorů je v současné době nejefektivnější inženýrská činnost spojená s technologickými experimenty a následnou analýzou morfologie vytvořených nanovláknenných vrstev.

9. Literatura

Barbouz, M. & Stylios, G., 2008b. Alignment and optimization of nylon 6 nanofibres by electrospinning. *Appl Polym Sci* 107, pp. 3023-3032.

Boland, E. a další, 2001. Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic procesing techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospining. *J.Macromol. Sci. Pur Appl. Chem.* A38 , pp. 1231-1243.

Cooley, J. F., 1902. *Apparatus for electrically dispersing fluids*. US patent office, Patent č. 692631.

Dabirian, F., Ravandi, S., Sanatgar, R. & Hinestroza, J., 2011. Manufacturin of Twisted Continuous PAN Nanofiber Yarn by Electrospinning Process. *Fiber and Polymers* 12, pp. 610-615.

Dalton, P., Klee, D. & Möller, M., 2005. Electrospinning with dual cellation rings. *Polymer* 46-3, pp. 611-614.

Feynman, R., Leighton, R. & Sands, M., 2001. *Feynmanovy přednášky z fyziky* 2/3. Havlíčkův Brod: Fragment .

Formhals, A., 1934. *Process and apparatus for preparing artificial threads*. US Patent, Patent č. 1975504.

Gibson, P. & Schreuder-Gibson, H., 2006. Patterned Electrospray Fiber Structures. V: *Nanomanufacturing Handbook*. místo neznámé:Taylor & Francis Group LLC., p. 351–366.

Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S., 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and. *Composites scince and technology* 63, 7 April, p. 2223–2253.

Chugh, V., Sarkar, A., Pokorný, P. & Lukáš, D., 2006. Liberec, TU Liberec.

Jirsák, O. a. k., 2005. *Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku a zařízení k průvádění způsobu*. CZ, Patent č. 294272B6.

Jůzová, I., nedatováno *Galerie Klatovy / Klenová*. [Online]
Available at: <http://www.gkk.cz/cz/vystavy/predchozi/?irena-juzova--16599>
[Přístup získán 4 červen 2012].

Liu, L. a další, 2007. One-step electrospun nanofiber-based composite roper. *Appl Phys Lett* 90:083108-10.

Li, X., Sun, F., Yao, C. & Song, T., 2006. *Conjugate electrospinning of continuous nanofiber yarn of poly(L-lactide)/nanocalciumphosphate nanocomposite*. Atlanta, autor neznámý

Li, X., Yao, C. & Song, T., 2005. *Chin. Pat. Appl.* místo neznámé Patent č. Cn200510038571.5.

Li, X., Yao, C. & Sun, F., 2005. *Chin.Pat.Appl.* místo neznámé Patent č. CN200510095384.0.

Lukas, D. a další, 2009. *Physical principles of electrospinning(Electrospinning as a nano-scale technology of twenty-first century)*. London: Textile progres, 41.

Lukáš, D., Sarkar, A. & Pokorný, P., 2008. Self organisation of jets in electrospinning form free liquid surface: A generalized approach. *Journal of Applied Physics Vol. 103, No. 8,* 15 April.

Martauzová, S., 2008. *Vývoj biodegradabilních tkáňových nosičů z nanovláken s návrhem kolektorů elektrostatického zvlákňování*. Liberec: TUL.

Matthews, J., Wnek, G., Simpson, D. & Bowlin, G., 2002. Electrospinning of Collagen Nanofibres. *Biomacromolecules* 32, pp. 232-238.

Mikeš, P., 2011. *Physical principles of electrospinning*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci .

Morton, W., 1902. United States, Patent č. 705691.

Okuzaki, H. a další, 2006. Spontaneous Formation of Poly(p-phenylenevinylene) Nanofiber Yarns through Electrospinning of a Precursor. *Macromolecules* 39, pp. 4276-4278.

Pan, H., Li, L., Hu, L. & Cui, X., 2006. Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method. *Polymer* 47, pp. 4901-4.

Pokorný, P. a další, 2011. *Způsob a zařízení k výrobě nanovláken přeplavovacím elektrostatickým zvlákňováním*. Česká republika, Patent č. 302876.

Rampichová, M., Chvojka, J. & Prosecka, E., 2011. MSCS proliferation and osteogenic differentiation on 2D and 3D PCL nanofibrous scaffolds. *International journal of artificial organs*, august, pp. 654-654.

Read, F., Bowring, N., Bullivant, P. & Ward, R., 1999. Short- and long-range penetration of fields and potentials through meshes, grids or gauzes. *Nuclear instruments & methods in physics research*, pp. 363-367.

Renecker, D. & Yarin, A., 2008. Electrospinning jets and polymer nanofibres. *Polymer* 49, pp. 2387-2425.

Scardino, F. & Balonis, R., 2001. *Fibrous structures containing nanofibril and other textile fiber..* US patent, Patent č. 6.308.509.

Sedlák, B. & Štoll, I., 2002. *Elektrina a magnetismus*. Praha: ACADEMICA.

Smith, E., Buttner, U. & Sanderson, R., 2005. *Polymer* 46(8), pp. 2419-2423.

Taylor, G., 1969. Electrically Driven Jets. *Proc. R. Soc. Lond. A* 2, vol. 313 no. 1515, pp. 453-475.

Teo, W. & Ramakrishna, S., 2006. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* 17, pp. 89-106.

Theron, A. & Zussman, E., 2001. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. *Nanotechnology* 12, p. 384.

Theron, S., Yarin, A. & Zussman, E., 2005. Multiple jets in electrospinning: experiment a medelling. *Polymer* 46.

Wu, H., Lin, D., Zhang, R. & Pan, W., 2007. Oriented Nanofibers by a Newly Modified Electrospinning Method. *Am Ceram Soc*, 90, pp. 632 -634.

Yarin, A. & Zussman, E., 2004. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer* 45 , pp. 2977-2980.

Zeleny, J., 1914. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measurin the electric intensity at their surface. *Physical Review*, pp. 69-91.

Zussman, E., Theron, A. & Yarin, A., 2003. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Appl Phys Lett*.

10. Vlastní publikace a pedagogická činnost

Články v časopisech

[A1] Rampichova, M.; Chvojka, J.; Prosecka, E.; et al.: MSCS PROLIFERATION AND OSTEOGENIC DIFFERENTIATION ON 2D AND 3D PCL NANOFIBROUS SCAFFOLDS, INTERNATIONAL JOURNAL OF ARTIFICIAL ORGANS Volume: 34 Issue: 8 Special Issue: SI Pages: 654-654, Published: AUG 2011

[A2] Chvojka, J; Pokorna, M; Lukas, D: WOVEN FABRIC CREATED BY NANOFIBROUS YARNS, Book Group Author(s): TANGER Ltd Conference: 2nd NANOCON International Conference Location: Olomouc, CZECH REPUBLIC Date: OCT 12-14, 2010, NANOCON 2010, 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE Pages: 98-102, Published: 2010

[A3] Vyslouzilova, L.; Chvojka, J.; Lukas, D.: Oriented Nanofibrous Layers, 10th International Conference on Textile Composites (TEXCOMP 10) Location: Lille Grand Palais, Lille, FRANCE Date: OCT 26-28, 2010, RECENT ADVANCES IN TEXTILE COMPOSITES Pages: 187-193, Published: 2010

[A4] Chvojka, J; Lukas, D.: ELECTROSPUN NANOYARNS PRODUCED USING SPECIAL COLLECTORS, 1st NANOCON International Conference Location: Roznov pod Radhostem, CZECH REPUBLIC Date: OCT 20-22, 2009, TANGER, Ltd; CSNMT; MRSS; et al., NANOCON 2009, CONFERENCE PROCEEDINGS, Pages: 207-210, Published: 2009

[A5] Rampichova, M.; Chvojka, J.; Buzgo, M.; et al.: An elastic three-dimensional poly (ϵ -caprolactone) nanofibre scaffold enhanced the migration, proliferation, and osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells, Journal Cell Proliferation

Monografie

- [B1] D. Lukas, A. Sarkar, L. Martinova, K. Vodsedalkova, D. Lubasova, J. Chaloupek, P. Pokorny, P. Mikes, J. Chvojka and M. Komarek: *Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century)*, Textile Progress/ Taylor&Francis, Vol. 41, No. 2, 2009, 59-140, pp. 116-123, ISBN – 13: 978-0-415-55823-5

Vedení diplomových a bakalářských prací

- [C1] Martauzová S.: Vývoj biodegradabilních tkáňových nosičů z nanovláken s návrhem kolektorů elektrického zvlákňování, Technická Univerzita v Liberci, (2008), konzultant diplomové práce
- [C2] Peňazová J.: Výroba 3D nanovláknenných vrstev a struktur pro medicínu, Technická Univerzita v Liberci, (2009), konzultant
- [C3] Vysloužilová L.: Výroba příze z nanovláken, Technická Univerzita v Liberci, (2009), konzultant diplomové práce
- [C4] Cimbálník J.: Analýza charakteristik nanovláknenné membrány pro potenciální využití při hemodialýze, České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství, Katedra přírodovědných oborů, (2010), konzultant diplomové práce
- [C5] Nechanská G.: Vzduchové filtry vysavačů, Technická Univerzita v Liberci, (2010), vedoucí diplomové práce
- [C6] Kalous T.: Výroba nanopřízí pomocí speciálních kolektorů, Technická Univerzita v Liberci, (2011), vedoucí bakalářské práce
- [C7] Richterová A.: Vývoj a studium nanovláknenných struktur vhodných pro tkáňové inženýrství, České Vysoké Učení Technické v Praze, Fakulta biomedicínského

inženýrství, Katedra přírodovědných oborů, (2011), konzultant bakalářské práce

- [C8] Pankrác J.: Kontrolované ukládání nanovláknenných vrstev za použití metody elektrického zvlákňování, Technická Univerzita v Liberci, (2011), vedoucí bakalářské práce,
- [C9] Krakovičová E.: Vývoj přízí z nanovláknenného materiálu, Technická Univerzita v Liberci, (2011), vedoucí diplomové práce
- [C10] Bagin D. S.: Ochranné profesní oděvy do prostředí s nebezpečím výskytu radioaktivity, Technická Univerzita v Liberci, (2012), konzultant diplomové práce
- [C11] Erben J.: Vývoj a testování technologie pro pokrývání tří dimenzionálních struktur nanovláknny, Technická Univerzita v Liberci, (2012), konzultant bakalářské práce
- [C12] Černá S.: Výroba netkané textilie hydrodynamickým způsobem, Technická Univerzita v Liberci, (2013), vedoucí bakalářské práce
- [C13] Javůrek O.: Výroba orientovaných nanovláknenných nosičů pro nervovou soustavu., Technická Univerzita v Liberci, (2013), vedoucí bakalářské práce
- [C14] Kyselák T.: Výroba 3D scaffoldů pomocí elektrostatického zvlákňování a medý rapid prototyping., Technická Univerzita v Liberci, (2013), vedoucí bakalářské práce

Konferenční příspěvky

- [D1] N. Bhutani, M. Ahlawat, A. Sarkar, P. Mikeš, K. Vodsed'álková, J. Chvojka and D. Lukáš, '*Electrohydrodynamics of free liquid surface in a circular cleft- An application to electrospinning*', The Fiber Society 200b Fall Annual Technical Conference, Quebec, Canada, October 2008.
- [D2] N. Bhutani, M. Ahlawat, A. Sarkar, P. Mikeš, K. Vodsed'álková, J. Chvojka and D. Lukáš '*Electrohydrodynamics of free liquid surface in a circular cleft – An application to*

electrospinning and electrospraying’, International Conference on Technical Textiles and Nonwovens, I.I.T, Delhi, November 13, 2008.

[D3] Chvojka J.: Needle Electrode – Special Collector, 10-th School – conference „Advanced materials and Technologies“, 2008, Palanga, Lithuania, ISSN 1822-7759.

[D4] Martinová, L., Lubasová, D., Chvojka, J.: Solvent effect on electrospinning of poly (lactic-co-glycolic acid), in: Autex 2008, 24-26 June, Biela, Italy, ISBN 978-88-89280-49-2.

[D5] Chvojka, J.: Needle electrode special collectors, Autex 2008, 24-26 June, Biela, Italy, ISBN 978-88-89280-49-2.

[D6] A. Sarkar, N. Bhutani, M. Ahlawat, P. Mikeš, J. Chvojka, P. Pokorný, K. Vodsedálková a D. Lukáš, *Electrohydrodynamics of free liquid surfaces in a circular clef t- An application to electrospinning and electrospraying*, v publikaci Aplikace fyzikálních polí, Liberec 2009, ISBN 978-80-7372-464-1.

[D7] D. Lukáš, P. Mikeš, K. Vodsedálková, P. Pokorný and J. Chvojka, *Needleless electrospinning from tiny liquid layers, NanospiderTM method*, Nanofibers for the 3RD millenium-nano for lifeTM, Prague, March 2009.

[D8] Chvojka J., Lukaš D.: Electrospun nanoyarns produced using special collectors, sborník přednášek, Nanocon 2009, ISBN 978-80-87294-12-3.

[D9] Chvojka J., Lukas D.:3 dimensional nanofibrous layer, sborník přednášek Autex 2009, Izmir, Turkey, ISBN: 978-975-483-787-2.

[D10] Chvojka J., Lukas D., Mikes P.: Patterned nanofibrous layers, book of abstrakts, 7th International Conference on Nanoscience&Nanotechnologies NN10, 2010.

[D11] Chvojka J., Lukas D.: Electrospun nanoyarns produced using special collectors, Non-standard Application of Physical Fields, January 2010, Liberec, and ISBN 978-80-7372-561-7.

[D12] Vysloužilová L., Chvojka J., Lukáš D.: Oriented nanofibrous layers, Recent advances in textile composites Texcomp10, October 2010, pp. 187-193, ISBN: 978-1-60595-026-6.

[D13] Chvojka J., Pokorná M., Lukáš D.: Woven fabric created by nanofibrous yarns, Nanocon, October 2010, Olomouc, pp. 98-102, ISBN: 978-80-87294-19-2.

[D14] Chvojka J., Lukas D.: Special collector for deposition oriented nanofibres, NanoOstrava, April 2011, Ostrava, pp 29, ISBN 978-80-7329-264-5.

[D15] Chvojka J., Pokorná M., Lukáš D.: Woven fabric created by nanofibrous yarns, Technická univerzita v Liberci, January 2011, pp 11-16, ISBN: 978-80-7372-714-7.

[D16] Chvojka J.: Speciální kolektory pro elektrostatické zvlákňování, Technická univerzita v Liberci, September 2011, pp. 29-33, ISBN-978-80-7372-765-9.

[D17] Chvojka J., Erben J., Mikeš P., Lukaš D.: Nanofibrous Materials Prepared by Fibre - Blowing and Electrospinning Process, AUTEX 2012 - 12nd World Textile Conference, June 13-15, 2012, Zadar, Croatia, ISBN: 978-1-62100-336-6.

Zaznamenané ohlasy na ISI web of knowledge

Ning Wang, Krishna Burugapalli, Wenhui Song, Justin Halls, Francis Moussy, Yudong Zheng, Yanxuan Ma, Zhentao Wu, Kang Li, (2012) Tailored fibro-porous structure of electrospun polyurethane membranes, their size-dependent properties and trans-membrane glucose diffusion. Journal of Membrane Science :, pages -.

Petr Knotek, Miloslav Pouzar, Matej Buzgo, Barbora Krizkova, Milan Vlcek, Andrea Mickova, Martin Plencner, Jakub Navesnik, Evzen Amler, Petr Belina, (2012) Cryogenic grinding of electrospun poly- ϵ -caprolactone mesh submerged in liquid media. *Materials Science and Engineering: C* 32:6, pages 1366-1374.

Andrea Mickova, Matej Buzgo, Oldrich Benada, Michala Rampichova, Zdenek Fisar, Eva Filova, Martina Tesarova, David Lukas, Evzen Amler, (2012) Core/Shell Nanofibers with Embedded Liposomes as a Drug Delivery System. *Biomacromolecules* :, pages 120326163849007-.

Michala Rampichová, Lenka Martinová, Eva Košťáková, Eva Filová, Andrea Míčková, Matěj Buzgo, Jiří Michálek, Martin Přádný, Alois Nečas, David Lukáš, Evžen Amler, (2012) A simple drug anchoring microfiber scaffold for chondrocyte seeding and proliferation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* :, pages -.

Eva Prosecká, Matej Buzgo, Michala Rampichová, Tomáš Kocourek, Petra Kochová, Lucie Vysloužilová, Daniel Tvrdík, Miroslav Jelínek, David Lukáš, Evžen Amler, (2012) Thin-Layer Hydroxyapatite Deposition on a Nanofiber Surface Stimulates Mesenchymal Stem Cell Proliferation and Their Differentiation into Osteoblasts. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 2012:, pages 1-10.

R. Jakubova, A. Mickova, M. Buzgo, M. Rampichova, E. Prosecka, D. Tvrdik, E. Amler, (2011) Immobilization of thrombocytes on PCL nanofibres enhances chondrocyte proliferation in vitro. *Cell Proliferation* 44:2, pages 183-191.


T. R. Hayes, B. Su, Wound dressings. pages 317-339.

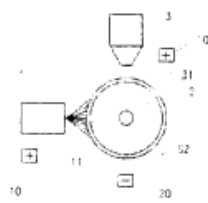
Alessio Varesano, Fabio Rombaldoni, Giorgio Mazzuchetti, Claudio Tonin, Renato Comotto, (2010) Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofibre mat deposition. *Polymer International* 59:12, pages 1606-1615.

P. Pokorný, P. Mikeš, D. Lukáš, (2010) Electrospinning jets as X-ray sources at atmospheric conditions. EPL (Europhysics Letters) 92:4, pages 47002-.

M. MirafTAB, Smart Materials and Technologies: An Overview. pages 458-462.

Patenty a užité vzory

PATENTOVÝ SPIS		(11) Číslo dokumentu
(19) CÍSKÁ REPUBLIKA  ÚŘAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	(21) Číslo přihlášky: 2011-328 (22) Přihlášeno: 01.06.2011 (40) Zveřejněno: 11.01.2012 (Věstník č. 2/2012) (47) Uvázáno: 01.12.2011 (24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 11.01.2012 (Věstník č. 2/2012)	302 901 (13) Druh dokumentu: B6 (51) Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)
(56) Relevantní dokumenty: CZ 380797 B6; CN 1739550 A; WO 2008001098 A; KR 100666124 B		
(71) Majitel patentu: Technická univerzita v Liberci, Liberec, CZ		
(72) Pínavodce: Pokorný Pavel Ing., Frýdlant v Čechách, CZ Lukáš David Prof. RNDr. CSc., Liberec 6, Rochlice, CZ Míček Petr Ing., Míček u Liberce, Chrástava, CZ Vysloužilová Lucie Ing., Prostějov 6 - Vrahovice, CZ Chvojka Jiří Ing., Varnsdorf, CZ Hérová Božena, Liberec 8, Hanychov, CZ Lukáš Richard MUDr. Ph.D., Míček u Liberce, CZ Amér Evžen Doc. RNDr. CSc., Praha 7, CZ Buzgo Matej Mgr., Turna nad Bodvou, SK Louda Petr Prof. Ing. CSc., Dlouhý most, CZ		
(74) Zástupce: Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing. Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200		
(54) Název vynálezu: Způsob vytváření funkční nanovláknenné vrstvy a zařízení k provádění způsobu		
(57) Anotace: Při způsobu vytváření funkční nanovláknenné vrstvy elektrostatickým zvláknováním roztoku nebo taveniny polymeru se vytvářejí nanovláknena ukládají mezi zvláknovací elektrodou (1, 12) a sběrnou elektrodou (2, 13, 14) na podklad, jímž je povrch sběrné elektrody (2) nebo nosný materiál (8). Částice pevné nebo kapalné látky se přitom vrsteví mezi nanovláknena nanovláknenné vrstvy směrem proti podkladu a ukládají se v mezerách mezi nanovlákneny. Zařízení k provádění způsobu obsahuje prostředek pro dávkování částic pevné nebo kapalné látky zahrnující zásobník (3, 4, 5) s výstupním otvorem (31, 41, 51).		



CZ 302901 B6